

单层正交晶格 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 电子结构、光电特性及 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面接触性质*

俞棋芮¹⁾ 彭延歌¹⁾ 张政¹⁾ 廖文虎^{1), 2)†} 鲍海瑞^{1)‡}

1) (吉首大学物理与机电工程学院, 吉首 416000)

2) (吉首大学矿物清洁生产与绿色功能材料开发湖南省重点实验室, 吉首 416000)

摘 要

基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 系统研究单层正交晶格 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的电子结构、光学性质及 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面接触性质。研究表明, 单层 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 是带隙为 2.92、2.12 和 0.95 eV 的间接带隙半导体, 具有良好的动力学、力学、热力学稳定性以及面内各向异性机械性能。单层 GeO_2 、 PbO_2 和 SnO_2 带隙随着-6%~6%双轴拉伸应变的增大而减小, 单层 GeO_2 和 PbO_2 带隙随着双轴压缩应变的增大逐渐增大, 单层 SnO_2 带隙随着双轴压缩应变的增大先增大后减小。单层 GeO_2 和 SnO_2 带隙在-6%~6%双轴应变范围内均超过 1.23 eV, 符合光催化分解水的带隙条件, 在压缩应变范围内强酸和中性条件下具有光催化分解水的能力, 单层 PbO_2 仅在-6%压缩应变的强酸性条件下满足作为光催化剂分解水的基本条件。研究发现 MO_2 单层的光学特性呈现各向异性, 在拉伸应变下其光学吸收峰红移, 有望更充分地吸收可见光以利于分解水。 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面呈现稳定 n 型欧姆接触特征。正交晶格 MO_2 半导体在定向设计光电器件方面极具潜力, GeO_2 和 SnO_2 单层可作为光催化剂候选材料, 本文研究结果有望为 MO_2 单层在纳米光电子学和光催化领域提供理论依据和设计思路。

关键词: 二维正交晶格, 第一性原理, 光电特性, 界面接触性质

1 引言

相较于传统三维材料, 二维材料具备原子级超薄结构、超大比表面积、可调能带与优异光电力学性能等诸多优势^[1-4]。单层石墨烯的成功剥离^[5,6]推动了二维材料领域的快速发展, 氮化硼^[7]、硅烯^[8]、过渡金属二硫属化物^[9,10]以及单层 MX_2 ^[11,12]等新型二维材料已被成功制备,

***基金项目:** 国家自然科学基金(批准号: 12264016, 11664010)、湖南省自然科学基金(批准号: 2021JJ30549, 2017JJ2217)、湖南省教育厅重点基金(批准号: 18A293)、湖南省教育厅优秀青年基金(批准号: 25B0479)和吉首大学科研启动项目(批准号: 1122010)。

†通信作者: E-mail: whliao@jsu.edu.cn

‡通信作者: E-mail: hrbao@jsu.edu.cn

石墨烯、 MoS_2 等六角晶格二维材料已应用于光电子器件、能源存储、催化和柔性器件等领域^[13-15]。正交晶格半导体具有较低结构对称性，可实现强面内各向异性，在定向光电传输和各向异性器件等方面展现出独特性能与设计优势^[16,17]。

利用温度振荡化学气相传输方法可控合成的高质量 FeOCl 单晶具有正交晶格结构、适中带隙、优异结构稳定性、强面内光学和电学各向异性、自旋-声子耦合和本征反铁磁性^[18]，人们进一步拓展出 SnNCl 、 InBrSe 及 CrOCl 等类 FeOCl 低对称正交晶格二维材料^[19-25]。 SnNCl 单层载流子迁移率、输运开关比、光电与机械性能具有较强的方向依赖性^[23]； InBrSe 单层合适的带边位置可有效跨越水氧化还原电位范围，其各向异性迁移率可显著抑制光生电子-空穴对复合，具有优异的光催化性能^[24]；应变、掺杂、电场以及缺陷等手段可有效调控 CrOCl 单层的电子能带结构、拓扑量子态、光电响应和输运特性^[25]；应变和外加电场可有效调节 FeOCl 型半导体 ScSX ($X=\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}$) 与硼烯范德华异质结界面肖特基势垒和接触类型^[26]。上述研究表明，这类 FeOCl 型正交晶格二维材料在各向异性光电器件、高效光催化分解水、新型范德华异质结器件等领域展现出广阔的应用前景，但对 FeOCl 型二维氧化物体系缺乏系统的物性探究与应变调控、界面接触特性分析。

本文基于第一性原理计算方法，研究 FeOCl 型第四主族氧化物 MO_2 ($M=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 单层的电子结构、光学性质及 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面接触性质。研究表明，单层 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 均为间接带隙半导体，其带隙分别为 2.92、2.12 和 0.95 eV，具有优异的动力学、力学和热力学稳定性。单层 GeO_2 、 PbO_2 和 SnO_2 带隙随着 -6%~6% 双轴拉伸应变的增大而减小，单层 GeO_2 和 PbO_2 带隙随着双轴压缩应变的增大而增大，单层 SnO_2 带隙随着双轴压缩应变的增大先增大后减小。单层 GeO_2 和 SnO_2 在 -6%~6% 双轴应变范围内满足光催化分解水的带隙条件，在压缩应变范围内强酸和中性条件下具有光催化分解水的能力，单层 PbO_2 仅在 -6% 压缩应变的强酸性条件下满足作为光催化剂分解水的基本条件。 GeO_2 、 PbO_2 和 SnO_2 单层呈现良好的光学各向异性，在拉伸应变下其光学吸收峰红移，有望更充分地吸收可见光以利于分解水。 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面呈现稳定 n 型欧姆接触特征。因此，正交晶格 MO_2 半导体在

定向光电器件设计和光催化剂领域具有美好前景。

2 计算方法

本文所有计算基于投影缀加平面波方法的密度泛函理论 (DFT) 并通过第一性原理 VASP 程序包实现^[27-29]。采用基于广义梯度近似的 Perdew-Burke-Ernzerhof 方法描述电子与电子之间的交换关联作用^[30]，利用 DFT-D3 色散校正方法处理弱范德华相互作用^[31]。声子谱通过构建 $4 \times 4 \times 1$ 超胞并利用基于密度泛函微扰理论的 PHONOPY 软件计算获得^[32]。为有效消除周期性结构之间层间相互作用的影响，沿 z 轴方向设置 20 Å 的真空层。动能截断能设定为 500 eV，总能收敛标准设定为 10^{-6} eV。结构优化过程中，原胞中所有原子完全弛豫，直到作用在每个原子上的力小于 0.01 eV/Å 结束。采用 Monkhorst-Pack 方法^[33]在布里渊区内取 $15 \times 15 \times 1$ 以 Γ 中心的 K 点网格进行积分求和，确保自洽迭代与电子结构计算充分收敛。需要指出的是，正交晶格 PbO_2 单层属于本征非磁性材料，对 PbO_2 单层开启自旋极化 (ISPIN=2) 并赋予原子初始磁矩为 1 倍、2 倍和 3 倍玻尔磁子进行自洽计算，通过多次验证，发现迭代收敛后体系总磁矩几乎为零，因此，本研究工作中不考虑 Pb 元素的自旋极化效应，采用非自旋极化设置。

3 结果与讨论

3.1 几何结构与稳定性

二维材料的几何结构决定其物理化学性质，通过结构弛豫后得到空间群为 Pmmn 的 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 单层几何结构如图 1(a) 所示，黑色线框表示一个原胞内包含两个金属 M 原子 (灰色球) 和四个氧原子 (橙色球为内层氧原子，红色球为外层氧原子)。优化后的 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层的晶格常数沿 x (y) 方向分别为 2.92 Å (3.71 Å)、3.21 Å (4.02 Å)、3.38 Å (4.27 Å)。从侧视图和俯视图直观看出，层内一个金属 M 原子通过与外层两个氧原子和内层三个氧原子交错相连，形成具有一定厚度的褶皱状类双链式结构。三种材料的厚度 h 和 M-O 键长具体数据如表 1 所示。

计算体系的声子谱、弹性常数和结合能用于评估 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 单层的动力学、力

学和热力学稳定性。如图 1(b)-(d)所示， MO_2 单层声子谱在整个布里渊区内各有 18 支色散曲线，其中 3 条声学支和 15 条光学支，所有色散曲线几乎没有虚频，表明 MO_2 单层具有良好的动力学稳定性。计算得到 MO_2 单层的弹性常数 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{22} 和 C_{66} 如表 2 所示。根据 Born-Huang 准则^[34]， MO_2 单层满足 $C_{11}C_{22} > C_{12}^2$ 且 $C_{66} > 0$ ，表明 MO_2 单层的力学稳定性。 MO_2 单层的结合能 E_{coh} 定义^[35]为

$$E_{\text{coh}} = \frac{E_{\text{total}} - 2E_{\text{M}} - 4E_{\text{O}}}{6}, \quad (1)$$

其中， E_{total} 为 MO_2 单层的总能量， E_{M} 、 E_{O} 分别为金属 M (M = Ge、Sn、Pb) 原子和氧原子的能量。如图 1(f)所示，计算得到的 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层结合能分别为 -4.89、-4.93 和 -4.26 eV/atom，图 1(f)插图所示为第一布里渊区及其高对称点，本文计算所选取的倒空间内第一布里渊区高对称点为 $\Gamma(0, 0, 0)$ 、 $X(0.5, 0, 0)$ 、 $Y(0, 0.5, 0)$ 和 $S(0.5, 0.5, 0)$ 。与二维材料 SnNCl 单层^[23]和 InBrSe 单层^[24]的结合能绝对值相比， MO_2 单层具有更大的结合能，因此， MO_2 单层具有更优异的热力学稳定性。

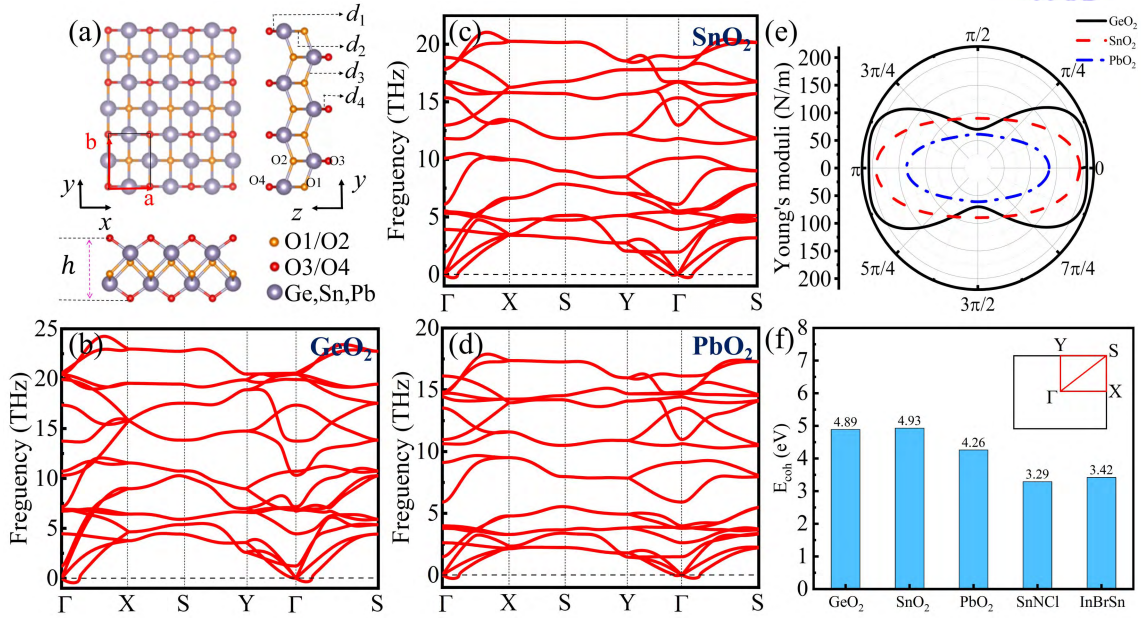


图 1 单层 MO_2 (M=Ge、Sn、Pb) 的 (a) 晶体结构、(b)-(d) 声子谱、(e) 杨氏模量、(f) 结合能和第一布里渊区。

Fig. 1. (a) Lattice structure, (b)-(d) phonon spectrum, (e) Young's modulus, (f) cohesive energy and first Brillouin zone of the MO_2 (M=Ge, Sn, Pb) monolayers.

基于弹性常数^[36]，计算得到杨氏模量 $Y(\theta)$

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\sin^4(\theta) + C_{22}\cos^4(\theta) + A\cos^2(\theta)\sin^2(\theta)} \quad (2)$$

与泊松比 $\nu(\theta)$

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}\sin^4(\theta) + C_{12}\cos^4(\theta) - B\cos^2(\theta)\sin^2(\theta)}{C_{11}\sin^4(\theta) + C_{22}\cos^4(\theta) + A\cos^2(\theta)\sin^2(\theta)}, \quad (3)$$

其中， θ 为面内角， $A = (C_{11}C_{22} - C_{12}^2)/C_{66} - 2C_{12}$ ， $B = C_{11} + C_{22} - (C_{11}C_{22} - C_{12}^2)C_{12}$ 。杨氏模

量是衡量固体材料力学刚度的重要物理参量，其数值大小与材料刚性强弱呈正相关，即杨氏模量数值越高，材料整体结构的刚度越大、力学硬度越强，抵抗形变的能力越突出。

表 1 单层 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的晶格常数 a 和 b (以Å单位)、键长 d_1 、 d_2 、 d_3 及 d_4 (以Å单位) 与厚度 h (以Å单位)。

Table 1. Lattice constants a and b (in units of Å), bond lengths d_1 , d_2 , d_3 , and d_4 (in units of Å) as well as thickness h (in units of Å) of the MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) monolayers.

Monolayer	a	b	d_1	d_2	d_3	d_4	h
GeO_2	2.92	3.71	1.81	2.15	1.97	1.81	4.37
SnO_2	3.21	4.02	1.98	2.29	2.15	1.98	4.71
PbO_2	3.38	4.27	2.12	2.37	2.28	2.12	5.01

表 2 单层 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的弹性常数 (C_{11} 、 C_{12} 、 C_{22} 和 C_{66} ，以 N/m 为单位)、 x/y 方向的杨氏模量极值和泊松比。

Table 2. Elastic constants C_{11} , C_{12} , C_{22} , and C_{66} (in units of N/m) as well as the along x/y directed maximum/minimum Young's modulus and Poisson's ratio of the monolayer MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Material	C_{11}	C_{12}	C_{22}	C_{66}	Y_x (N/m)	Y_y (N/m)	ν_x	ν_y
GeO_2	259.41	68.37	88.38	66.53	206.52	70.36	0.77	0.26
SnO_2	204.04	43.58	93.64	42.55	193.71	89.81	0.46	0.21
PbO_2	149.89	31.36	67.62	28.17	142.10	66.70	0.46	0.21

如图 1(e)所示, MO_2 单层的杨氏模量呈现出各向异性特征。 SnO_2 和 PbO_2 单层的杨氏模量随着面内角 θ 呈椭圆形变化, 由表 2 可知, 二者的杨氏模量在 x 方向上的最大值分别为 193.71 N/m 和 142.10 N/m, 在 y 方向上的最小值分别为 89.61 N/m 和 66.70 N/m。 GeO_2 单层的杨氏模量在 x 方向的最大值为 197.5 N/m, 在 y 方向存在一定程度的下凹, 其杨氏模量最小值为 70.1 N/m。需要指出的是, 沿 x 方向原子链排布紧凑、M-O 化学键呈连续轴向延伸, 键网络的束缚作用更强, 原子相对位移难度大, 杨氏模量更高, 材料刚性更强; 沿 y 方向原子链呈侧向交错分布, 链与链之间依靠弱相互作用衔接, 晶格形变阻力更小, 形变更容易发生, 对应杨氏模量更低。 MO_2 单层的杨氏模量数值远小于石墨烯^[6]和六方氮化硼^[37], 因而, MO_2 单层具有良好的柔韧性。

3.2 电子结构

通过第一性原理计算得到单层 MO_2 (M=Ge、Sn、Pb)的电子结构, 可见 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 是带隙为 2.92、2.12 和 0.95 eV 的间接带隙半导体。图 2(a)-(c)分别给出 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层的投影能带和与之对应的分轨道态密度, GeO_2 和 SnO_2 单层的氧原子 p 轨道和金属 Ge/Sn 原子 p 轨道在导带区域完全重叠, 表现出高度杂化, 对于位于 Γ 高对称点上的导带底(CBM), Ge/Sn 原子与氧原子均有贡献, Ge/Sn 原子贡献占主导地位。随着金属性增强, PbO_2 单层导带区域轨道杂化程度减弱, 其 CBM 从金属原子主要贡献转变为外侧 O3、O4 原子贡献。对于价带顶(VBM), GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层均由外侧 O3、O4 原子贡献。图 2(d)-(f)给出 MO_2 单层 CBM 和 VBM 的电荷密度分布图, 直观展示载流子的空间分布, 与投影能带和态密度研究结果相吻合。图 2(a)-(c)所示的投影能带与态密度分析表明, 金属原子 p 轨道与氧原子 p 轨道在价带顶和导带底区域存在明显的轨道重叠和杂化, 反映出 M-O 键中存在显著的共价相互作用; 结合 Bader 电荷 (如表 3 所示) 定量评估 MO_2 (M=Ge、Sn、Pb)单层的电荷转移, 金属 Ge/Sn 原子向氧原子转移约 1.10 e , 金属 Pb 原子向氧原子转移约 0.88 e , 表明 M-O 键同时具有明显的离子性, 因此, MO_2 单层中的 M-O 键为兼具共价性与离子性的极性共价键。

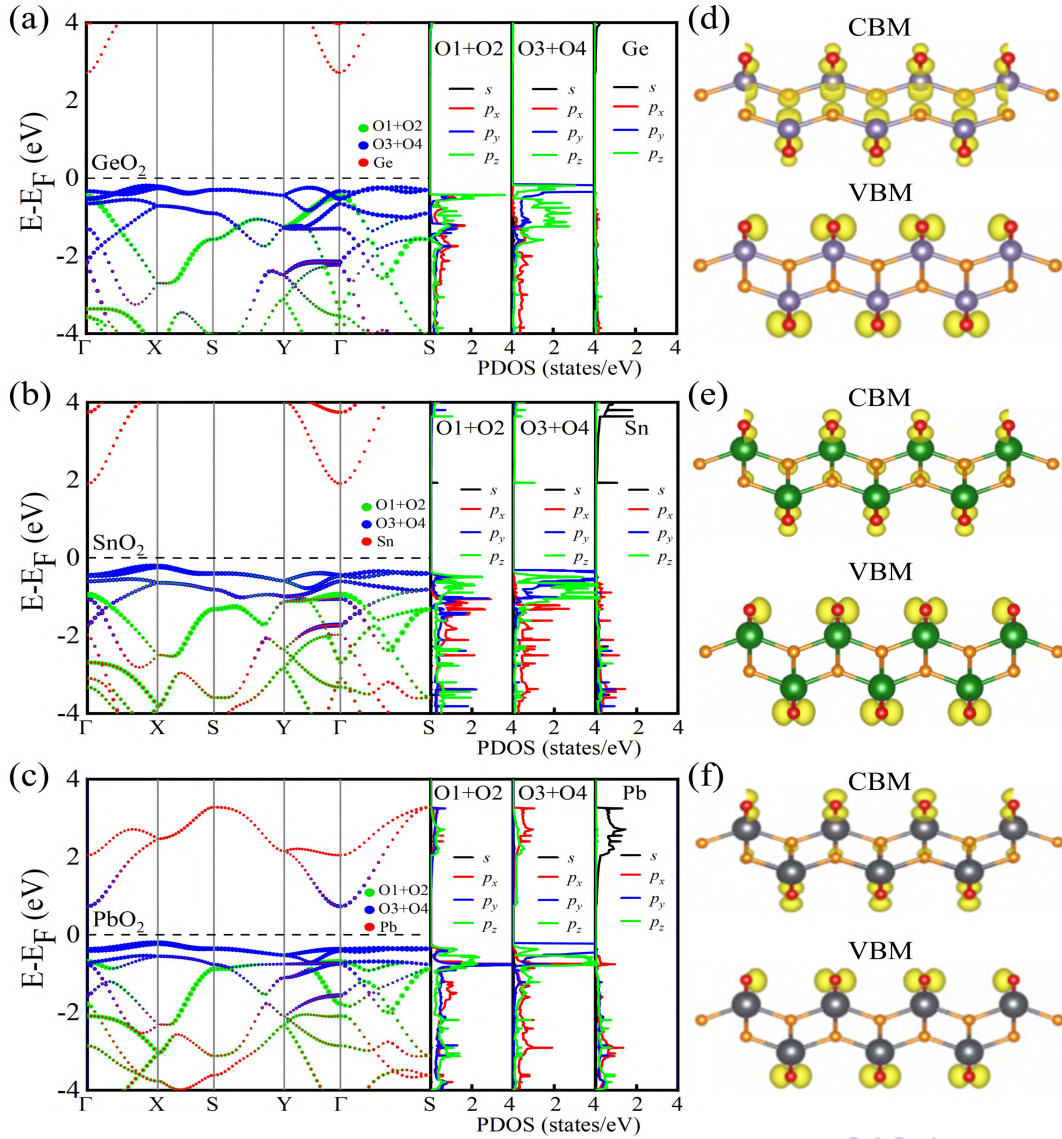


图 2 (a)单层 GeO_2 、(b) SnO_2 和(c) PbO_2 的投影能带结构与轨道分辨态密度，(d)-(f)分别为单层 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 的电荷密度分布图。

Fig. 2. Projected band structures and orbital-resolved density of states of the monolayer (a) GeO_2 , (b) SnO_2 and (c) PbO_2 , (d)-(f) the charge density distributions for conduction band minimum (CBM) and valence band maximum (VBM) of the GeO_2 , SnO_2 , and PbO_2 monolayers, respectively.

表 3 单层 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 的 Bader 电荷转移。

Table 3. Bader charge transfer of the monolayer MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$).

Monolayer	$\Delta Q_{\text{M-O1}}$	$\Delta Q_{\text{M-O2}}$	$\Delta Q_{\text{M-O3}}$	$\Delta Q_{\text{M-O4}}$
GeO_2	1.15	1.16	1.03	1.04
SnO_2	1.15	1.15	1.04	1.04
PbO_2	0.97	0.97	0.79	0.78

3.3 双轴应变调控能带结构与光催化

应变^[38]是调控二维材料晶格畸变、优化其电子结构和光响应特性的有效手段之一，双轴应变 ε 定义为

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (4)$$

其中， a 和 a_0 分别代表应变和未应变的晶格常数，正/负值分别对应拉伸/压缩应变。

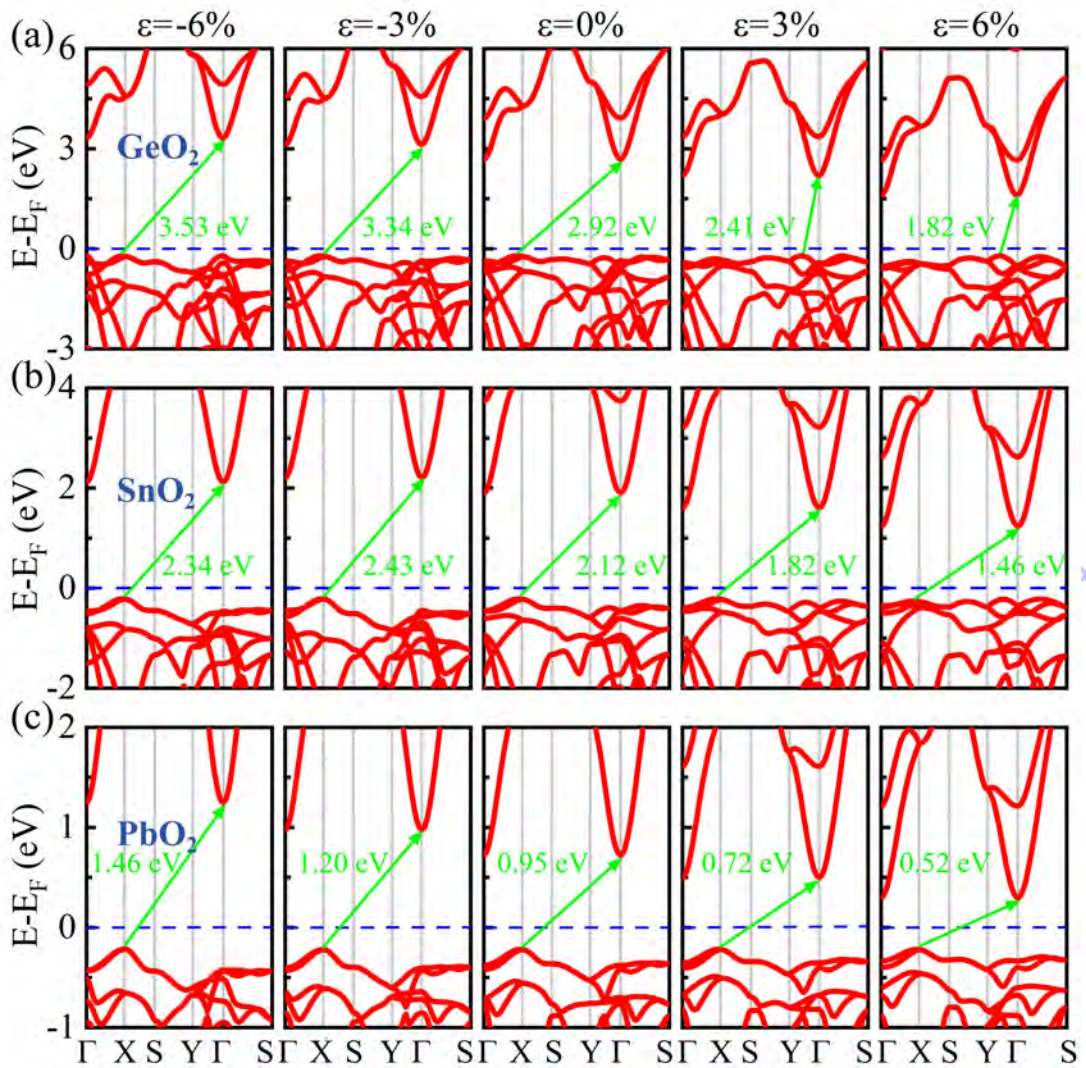


图 3 单层(a)GeO₂、(b)SnO₂ 和(c)PbO₂在-6%、-3%、0%、3%、6% 面内双轴应变下的能带结构。

Fig. 3. Band structures of the monolayer (a) GeO₂, (b) SnO₂ and (c) PbO₂ under the -6%, -3%, 0%, 3%, and 6% in-plane biaxial strain.

图 3(a)-(c)给出单层 MO₂ (M=Ge、Sn、Pb)在-6%、-3%、0%、3%和 6%双轴应变下的能带结构，可见，单层 MO₂在-6%~6%的双轴应变下均为间接带隙半导体。GeO₂、SnO₂ 和 PbO₂

单层的带隙随着双轴拉伸应变的增大而减小，GeO₂ 和 PbO₂ 单层的带隙随着双轴压缩的增大逐渐增大，SnO₂ 单层的带隙随着双轴压缩应变先增大后减小。研究发现，GeO₂、SnO₂ 和 PbO₂ 单层的 CBM 在 -6%~6% 应变范围内逐渐靠近费米能级，VBM 与费米能级的距离几乎保持不变，因此，GeO₂、SnO₂ 和 PbO₂ 单层的导带对双轴应变调控更敏感，带隙的减小主要由导带底的下移主导。

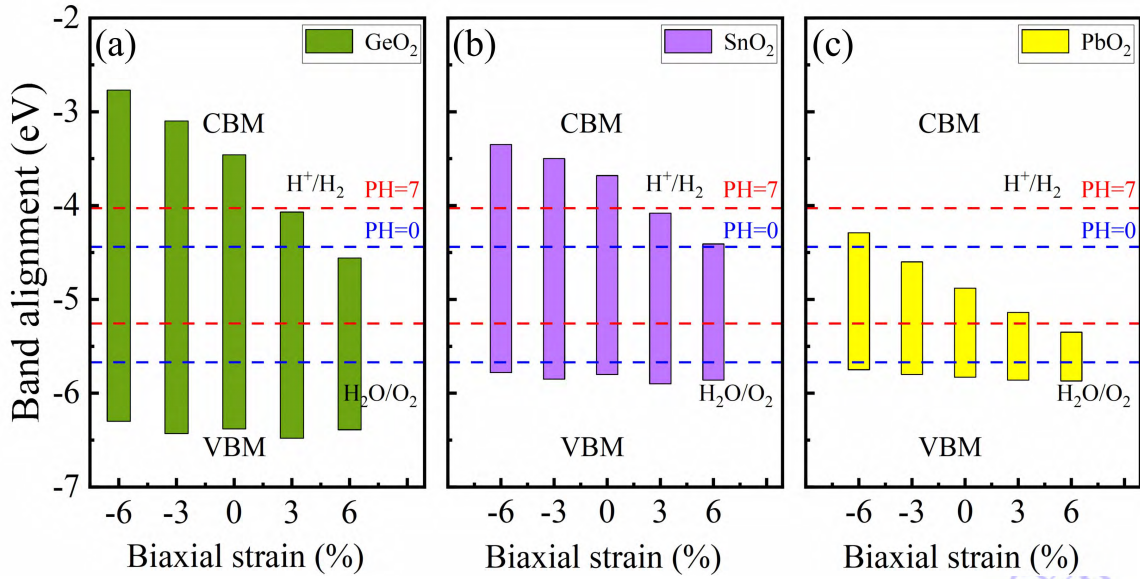


图 4 单层(a)GeO₂、(b)SnO₂ 和(c)PbO₂ 在-6%~6%双轴应变下的带边电位与水的氧化还原电位对比，其中，蓝色和红色虚线分别表示强酸和中性条件下水的氧化还原电位。

Fig. 4. Comparison of edge potentials of the (a) GeO₂, (b) SnO₂ and (c) PbO₂ monolayers with the redox potentials for water under the -6%~6% biaxial strains, where the blue and red dashed lines represent the redox potential for water under strong acidic and neutral conditions, respectively.

通过分析带隙大小，发现 GeO₂ 和 SnO₂ 单层的带隙大于 1.23 eV，符合光催化分解水的带隙条件^[39]，PbO₂ 单层仅在压缩 6%时带隙才符合。合适的光催化材料还需满足 CBM 位置高于 H⁺/H₂ 的还原电位，使光生电子具备充足还原势能，驱动氢离子还原生成氢气。VBM 位置需低于 H₂O/O₂ 的氧化电位，保证空穴具有足够的势能，促使水分子氧化析出氧气^[40]。水的氧化还原电位取决于环境 pH 值，基于公式^[41]

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV} \quad (5)$$

和

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV} \quad (6)$$

得到, 当 $\text{pH}=0$ 和 $\text{pH}=7$ 时, 析氢反应的还原电位分别为 -4.44 eV 和 -4.03 eV , 析氧反应的氧化电位分别为 -5.67 eV 和 -5.26 eV 。

如图 4 所示, 计算得到 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层在不同双轴应变下的带边电位与水的氧化还原电位对比。对于 GeO_2 和 SnO_2 单层, 在无应变和压缩应变下, 能带的带边位置在强酸和中性条件下跨越水的氧化还原电位, 说明 GeO_2 和 SnO_2 单层满足光催化全解水的基本条件 (即 CBM 高于 H^+/H_2 的还原电位, VBM 低于 $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ 的氧化电位), 表明 GeO_2 和 SnO_2 单层具备光催化分解水的应用潜力。 GeO_2 单层在 3% 拉伸应变下带边位置在强酸环境下跨过了水的氧化还原电位, 而 SnO_2 单层在 3% 和 6% 拉伸应变下的带边位置在强酸环境下跨过了水的氧化还原电位, 表明 3% 拉伸应变下的 GeO_2 单层和 3% 或 6% 拉伸应变下的 SnO_2 单层可在强酸环境下作为光催化剂。窄带隙半导体 PbO_2 随着压缩应变的增强带隙逐渐增大, 当施加 -6% 压缩应变时, 其 CBM 高于强酸性条件下水的还原电位, VBM 低于强酸性条件下水的氧化电位, 说明 -6% 压缩应变下的 PbO_2 单层在强酸性条件下满足作为光催化剂全解水的基本条件。

3.4 光学性质

利用光子频率 ω 相关的介电函数 $\varepsilon(\omega)$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) \pm i\varepsilon_2(\omega) \quad (7)$$

和电导率 $\sigma_{2D}(\omega)$

$$\sigma_{2D}(\omega) = Li[1 - \varepsilon(\omega)]\varepsilon_0\omega \quad (8)$$

计算得到光学性质^[42,43], 其中, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\varepsilon_2(\omega)$ 分别为介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 的实部和虚部, L 为材料厚度, ε_0 为真空介电常数。光学吸收谱 $A(\omega)$ 为

$$A(\omega) = \frac{\text{Re} \tilde{\sigma}}{|1 + \tilde{\sigma}/2|^2}, \quad (9)$$

其中, $\tilde{\sigma} = \sigma_{2D}(\omega)/\varepsilon_0 c$, c 为光速。

图 5(a)-(f) 给出不同面内双轴应变条件下 MO_2 单层在 x 方向和 y 方向上 0~4 eV 光子能量范围内的光学吸收谱。由于 MO_2 单层结构具有各向异性, 其沿 x 方向和 y 方向的光学吸收存在

显著差异, x 方向的光吸收整体高于 y 方向。宽带隙半导体 GeO_2 在选定的光子能量范围内, 沿 x 方向和 y 方向的最大光吸收分别为 3% 和 3.6%, 吸收峰位于紫外区域的 3.7 eV 和 3.8 eV 处。 SnO_2 单层沿 x 方向的最大光吸收为 7.7%, 出现在紫外区的 3.6 eV 处; 沿 y 方向的最大光吸收为 3.5%, 出现在可见光区的 2.6 eV 处。 PbO_2 沿 x 方向和 y 方向的光吸收谱主要分布于可见光区, 最大光吸收分别为 13.5% 和 4.8%。在 0~6% 拉伸应变范围内, MO_2 单层沿 x 方向和 y 方向的光学吸收峰均呈现红移, 拉伸应变可显著提高单层 GeO_2 和 SnO_2 在可见光范围的吸收率, 有助于增强单层 GeO_2 和 SnO_2 的光催化活性, 从而为 MO_2 单层在光催化与光电器件中的应用提供理论参考。

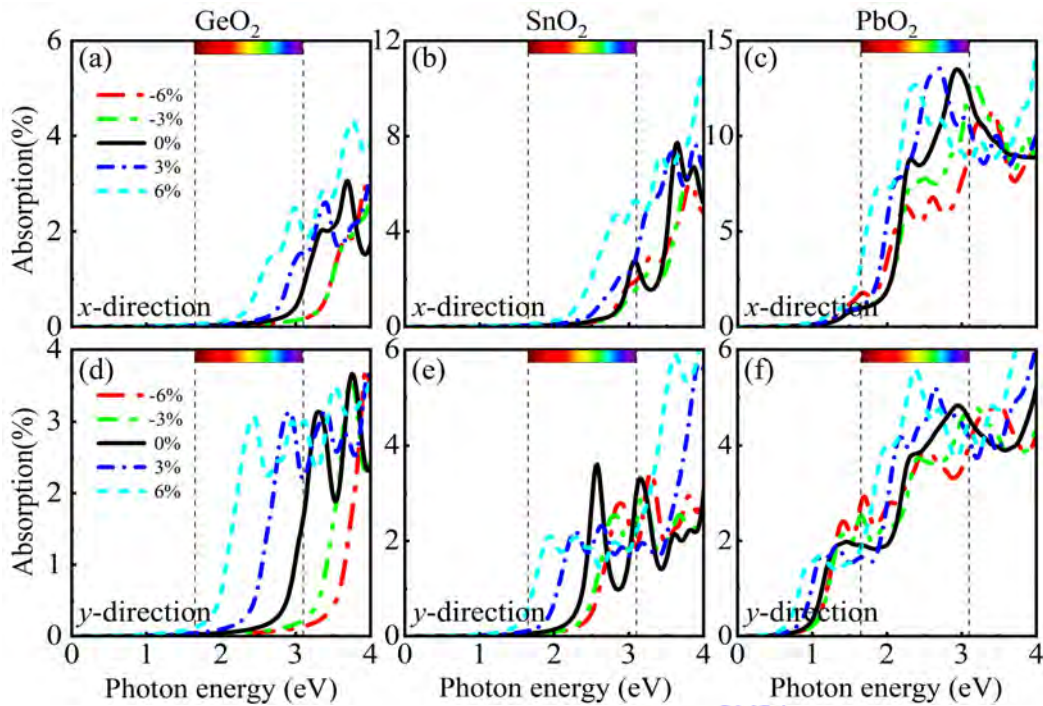


图 5 单层 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 在 -6%~6% 面内双轴应变下的光学吸收谱。

Fig. 5. Optical absorption spectrum of the monolayer MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$) under the -6%~6% in-plane biaxial strains.

3.5 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结接触性质

通过堆叠两种不同的二维材料来构建范德华异质结有望优化二维材料性能并扩展其应用范围。本研究采用 $2 \times 1 \times 1$ 的 SnO_2 超胞与 MoOCl_2 原胞^[44]搭建晶格常数 $a=6.47 \text{ \AA}$, $b=3.85 \text{ \AA}$ 的金属-半导体接触异质结, SnO_2 超胞与 MoOCl_2 原胞沿着 a 和 b 方向的晶格失配率分别为 2.9% 和 5.6%, 有望构筑稳定的范德华异质结。如图 6(b) 所示, $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结在层间距为 2.6

Å时能量最低，利用公式

$$E_b = \frac{E_{\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2} - E_{\text{SnO}_2} - E_{\text{MoOCl}_2}}{A} \quad (10)$$

验证所构建 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结的稳定性，其中 $E_{\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2}$ 、 E_{SnO_2} 和 E_{MoOCl_2} 分别为 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结、 SnO_2 单层和 MoOCl_2 单层的总能量， A 表示异质结界面面积。计算得到 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结的结合能为 $-0.09 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ ，表明所构建的 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结具有良好的稳定性。

如图 6(c)所示， SnO_2 和 MoOCl_2 的功函数分别为 8.63 eV 和 4.46 eV ，可见，单层 SnO_2 与 MoOCl_2 之间的费米能级差 $\Delta E_F = -4.17 \text{ eV}$ ，因此电子从 MoOCl_2 层流向 SnO_2 层。图 6(d)给出沿 z 轴方向的电荷密度差，其中正值表示得到电子、负值表示失去电子，可见， SnO_2 层得到电子、 MoOCl_2 层失去电子。图 6(d)中插图所示的三维差分电荷密度直观表明， $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结中的电荷从 MoOCl_2 层转移到 SnO_2 层。

图 6(e)给出 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结层间距分别为 $2.5 \text{ \AA}$ 、 $3.0 \text{ \AA}$ 、 $3.5 \text{ \AA}$ 和 $4.0 \text{ \AA}$ 的费米能级附近投影能带，不难发现， SnO_2 与 MoOCl_2 层之间没有发生强的轨道杂化，因而 SnO_2 与 MoOCl_2 单层形成稳定的范德华异质结。根据金属-半导体异质结的 Schottky-Mott 规则^[45]，势垒高度 SBH 定义为

$$\Phi_n = E_C - E_F, \quad \Phi_p = E_F - E_V, \quad (11)$$

其中， E_C 、 E_V 和 E_F 分别为 SnO_2 单层的导带底 CBM、价带顶 VBM 和费米能级。如果 SBH 满足 $\Phi_n > \Phi_p$ 或 $\Phi_n < \Phi_p$ ，则为 p 或 n 型肖特基接触，如果 Φ_n 或 $\Phi_p \leq 0$ ，则为欧姆接触。如图 6(e)投影能带所示， SnO_2 的 CBM 穿过费米能级， $\Phi_n = -0.09 \text{ eV}$ ，属于 n 型欧姆接触。随着层间距的逐渐增大，减弱的层间耦合阻碍了电子转移，使得 CBM 略微向上偏移。当层间距增大至 $4 \text{ \AA}$ 时，异质结接触类型未发生改变，仍保持 n 型欧姆接触。因此， $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结界面为强欧姆接触，异质结具有优异的接触稳定性。

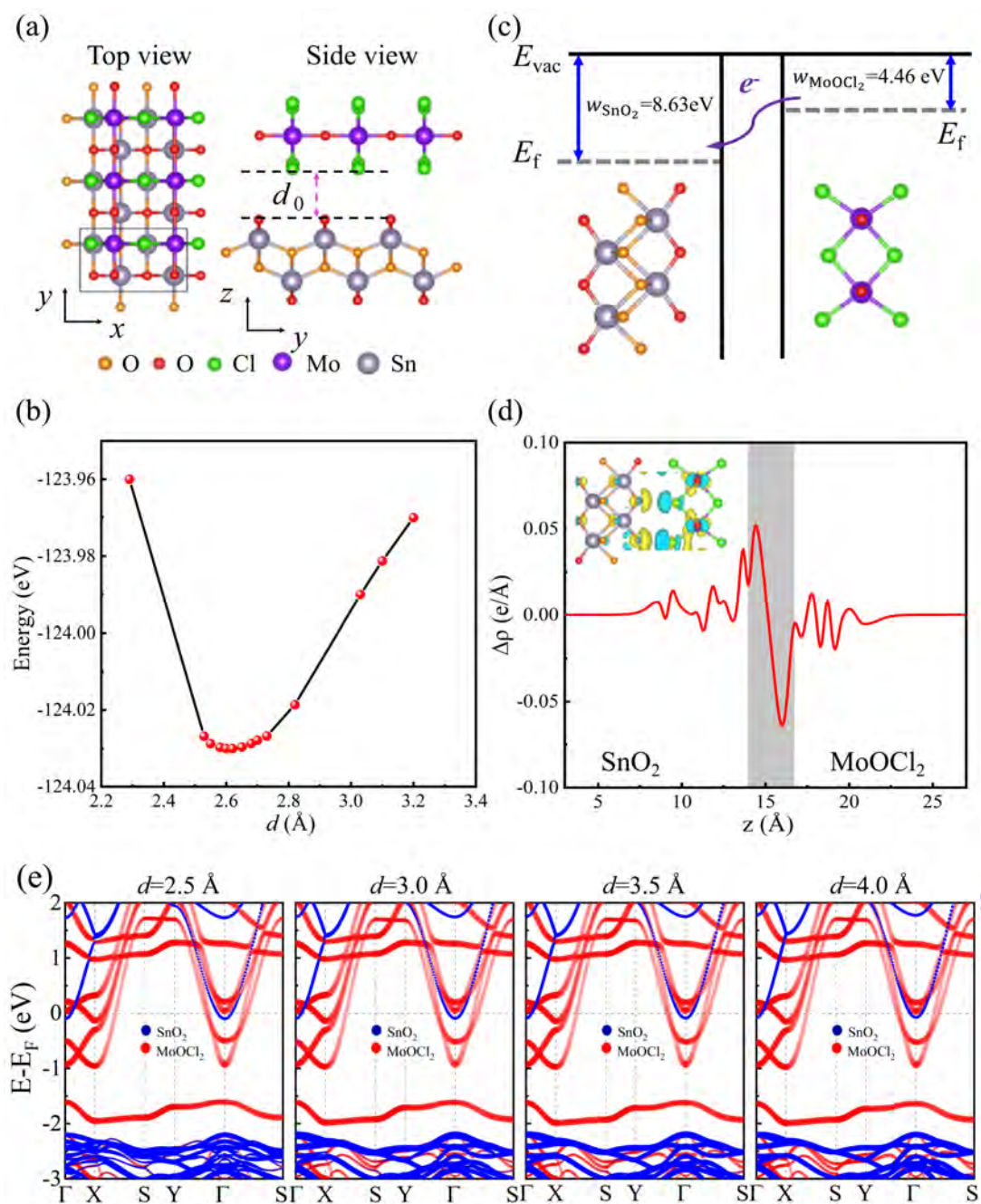


图 6 (a) $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结的几何结构俯视图和侧视图。(b)异质结能量与层间距的关系曲线。(c) SnO_2 与 MoOCl_2 的功函数。(d)沿 z 轴方向的电荷密度差和三维电荷密度差, 其中黄色和青色区域分别表示电子积累和消耗。(e) $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结层间距调控下的能带结构。

Fig. 6. (a) Top view and side views for geometric structure of the $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ van der Waals heterojunction. (b) Relationship curve between the total energy and layer spacing. (c) Work functions of the SnO_2 and MoOCl_2 monolayers. (d) Three-dimensional and planar differential charge density along the z -axis direction of the heterojunction, where cyan and yellow regions represent electron loss and gain, respectively. (e) Band structures of the $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ van der Waals heterojunctions under different space distances.

4 总结

本文基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 理论预言了具有良好结构稳定性的单层正交晶格 MO_2 ($\text{M}=\text{Ge}$ 、 Sn 、 Pb) 并系统研究其电子结构、光学性质以及 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结界面接触性质。研究发现, GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层是间接带隙为 2.92、2.12 和 0.95 eV 的半导体。施加面内双轴应变可有效调控体系的电子结构, GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层带隙随着拉伸应变的增大而减小, GeO_2 和 PbO_2 单层带隙随着压缩应变的增大而增大, SnO_2 单层带隙随着压缩应变的增大先增大后减小。 GeO_2 、 SnO_2 和 PbO_2 单层光学特性呈现出较强的各向异性, 其光学吸收峰在拉伸应变下发生红移。 GeO_2 和 SnO_2 单层在 -6%~0 压缩应变范围内在强酸和中性条件下导带底和价带顶的带边位置跨越水的氧化还原电位, 具有全解水的能力。 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 范德华异质结在层间距变化时仍保持稳定的 n 型欧姆接触, 能够大幅降低界面接触电阻。研究结果表明, 正交晶格 MO_2 半导体有望为定向设计纳米电子/光电器件和开发应用光催化材料提供良好平台, 为 $\text{SnO}_2/\text{MoOCl}_2$ 异质结低功耗器件设计提供理论参考。

参考文献:

- [1] Liu Y, Fang Y, Yang D, Pi X, Wang P. 2022 *Journal of Physics: Condensed Matter* **34** 183001
- [2] Ma L, Hou W, Li A, Peng H, Xie X, Ma G, Xu Y. 2025 *2D Materials* **12** 022004
- [3] Lu H, Li J, Zhang R, Nie K, Li Q, Chen Y A, Pan F. 2025 *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **217** 115759
- [4] Lin T, Zeng Y, Liao X, Li J, Zhou C, Wang W. 2025 *Reports on Progress in Physics* **88** 046501
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D E, Zhang Y S, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A. 2004 *Science* **306** 666–669
- [6] Wang V, Tang G, Liu Y C, Wang R T, Mizuseki H, Kawazoe Y, Nara J, Geng W T. 2022 *The Journal of Physical Chemistry Letters* **13** 11581-11594
- [7] Ben J, Liu X, Wang C, Zhang Y, Shi Z, Jia Y, Sun X. 2021 *Advanced Materials* **33** 2006761
- [8] Ghosal S, Bandyopadhyay A, Chowdhury S, Jana D. 2023 *Reports on Progress in Physics*. **86** 096502
- [9] Wu M, Xiao Y, Zeng Y, Zhou Y, Zeng X, Zhang L, Liao W. 2021 *InfoMat* **3** 362-396
- [10] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S. 2012 *Nature Nanotechnology* **7** 699–712
- [11] Wang X, Guo Y, Li B, Feng Y, Tang W. 2025 *Physica E* **165** 116124
- [12] Shi J, Ji Q, Liu Z, Zhang Y. 2016 *Advanced Energy Materials* **6** 1600459
- [13] Ma Z, Chen J, Chen Z, Zhou C. 2025 *Nanotechnology* **36** 442001
- [14] Odebowale A A, Berhe A M, Somaweera D, Wang H, Lei W, Miroshnichenko A E, Hattori H T. 2025 *Micromachines* **16** 776

- [15] Abubakr M, Elahi E, Rehman S, Dahshan A, Khan M A, Rabeel M, Khan M F. 2023 *Materials Today Physics* **39** 101285
- [16] Lyu J K, Ji W X, Zhang S F, Zhang C W, Wang P J. 2020 *The Journal of Physical Chemistry C* **124** 7558-7565
- [17] Gao Z D, Jiang Z H Y, Li J D, Li B W, Long Y Y, Li X M, Guo W L. 2022 *Advanced Engineering Materials* **24** 2200519
- [18] Ferrenti A M, Klemenž S, Lei S, Song X, Ganter P, Lotsch B V, Schoop L M. 2019 *Inorganic Chemistry* **59** 1176-1182
- [19] Lu J, Xu F, Zhou Y, Mo X, Ouyang Y, Tao X. 2024 *ACS Applied Materials & Interfaces* **16** 24734-24747
- [20] Pan L, Wan Y L, Hu C E, Zeng Z Y, Geng H Y, Chen X R. 2024 *Applied Physics Letters* **125** 103901
- [21] Zheng Z, Dai J, Li A, Gao M, Qiu Y, Zhang X, Zhou L. 2026 *ACS Nano* **20** 5973-5982
- [22] Zhang P, Zhao M, Luo L, Fu J, Wang N. 2025 *Physica B* **706** 417107
- [23] Xu Y, Sun H. 2025 *Surfaces and Interfaces* **65** 106524
- [24] Huang S Z, Feng Q Y, Wang B Y, Yang H D, Li B, Xiang X, Deng H X. 2022 *ACS Applied Energy Materials* **5** 13042-13052
- [25] Ye S, Duan X, Liu L, Qu J, Guo J, Song J. 2026 *Coordination Chemistry Reviews* **549** 217252
- [26] Wang K, Xiao R, Yang T, Zeng Y, Tan X. 2023 *Physical Chemistry Chemical Physics* **25** 232-240
- [27] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Computational Materials Science* **6** 15-50
- [28] Blöchl P E 1994 *Physical Review B* **50** 17953-17979
- [29] Kresse G, Hafner J 1993 *Physical Review B* **47** 558
- [30] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Physical Review Letters* **77** 3865
- [31] Grimme S, Ehrlich S, Goerigk L 2011 *Journal of Computational Chemistry* **32** 1456
- [32] Togo A, Chaput L, Tanaka I. 2015 *Physical Review B* **91** 094306
- [33] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Physical Review B* **13** 5188
- [34] Xu L C, Du A, Kou L 2016 *Physical Chemistry Chemical Physics* **18** 27284
- [35] Deng X, Zhou T, Long X, Xie J, Lv B, Liao Y, Wang W. 2024 *Surfaces and Interfaces* **52** 104980
- [36] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2010 *Physical Review B* **82** 235414
- [37] Kudin K N, Scuseria G E, Yakobson B I. 2001 *Physical Review B* **64** 235406
- [38] Jacobsen R S, Andersen K N, Borel P I, Fage-Pedersen J, Frandsen L H, Hansen O, Kristensen M, Lavrinenko A V, Moulin G, Ou H. 2006 *Nature* **441** 199-202
- [39] Ismail A A, Bahnemann D W. 2014 *Solar Energy Materials and Solar Cells* **128** 85-101
- [40] Wang H, Xu F, Dai S, Xiao S, Yu Z, Tian Z. 2025 *Physica Scripta* **100** 035921
- [41] Zhuang H L, Hennig R G. 2013 *Chemistry of Materials* **25** 3232-3238
- [42] Matthes L, Pulci O, Bechstedt F. 2014 *New Journal of Physics* **16** 105007
- [43] Matthes L, Pulci O, Bechstedt F. 2016 *Physical Review B* **94** 205408
- [44] Zhao J, Wu W, Zhu J, Lu Y, Xiang B, Yang S A. 2020 *Physical Review B* **102** 245419
- [45] Wang Q H, Li H, Si L N, Dou Z L, Yan H J, Yang Y, Liu F B 2023 *Materials Today Communications* **35** 10572

Electronic Structure, Photoelectric Properties of the Orthogonal Lattice MO₂ (M = Ge, Sn, Pb) monolayers and Interface Contact Properties of SnO₂/MoOCl₂ van der Waals Heterojunctions

YU Qirui¹⁾ PENG Yange¹⁾ ZHANG Zheng¹⁾ LIAO Wenhui^{1), 2)†} BAO Hairui^{1)‡}

1)(College of Physics and Electromechanical Engineering, Jishou University, Jishou 416000)

2)(Key Laboratory of Mineral Cleaner Production and Exploit of Green Functional Materials in Hunan Province, Jishou University, Jishou 416000)

Abstract

Two-dimensional materials have garnered significant attention due to their exceptional potential in electronic, optic and flexible nanodevices. Using first-principles calculations based on density functional theory, this paper systematically investigates the electronic structure, optical properties of the orthotropic MO₂ (M=Ge, Sn, Pb) monolayers and interface contact properties of the SnO₂/MoOCl₂ van der Waals heterojunction. It has been demonstrated that the GeO₂, SnO₂ and PbO₂ monolayers exhibit excellent dynamical, mechanical and thermodynamic stabilities, as well as in-plane anisotropic mechanical properties, and its indirect bandgap is 2.92, 2.12 and 0.95 eV, respectively. The bandgaps of the GeO₂, PbO₂ and SnO₂ monolayers decrease with the increasing of the biaxial tensile strain, while those of the GeO₂ and PbO₂ monolayers gradually increase with increasing biaxial compressive strain. The bandgaps of the GeO₂ and SnO₂ monolayers both exceed 1.23 eV under the biaxial strains, falling within the bandgap range required for photocatalytic water splitting, and demonstrate full water-splitting capability under strong acidic and neutral conditions under the compressive strains. The optical absorption peak of the MO₂ monolayers should redshift with the tensile strain, enhancing visible light absorption and facilitating water decomposition. Investigations on the contact properties of the SnO₂/MoOCl₂ van der Waals heterojunction interface reveal that it exhibits a strong n-type ohmic contact type. The findings indicate that the orthotropic lattice MO₂ semiconductors behave significant potential for the directional design of optoelectronic devices. The GeO₂ and SnO₂ monolayers should be promising candidates for photocatalysts, providing both theoretical foundations and design insights for the application of two-dimensional materials in optoelectronic devices and photocatalysis.

Keywords: Two-dimensional orthogonal lattice; First-principles calculations; Optical properties; Interface contact properties

*Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12264016, 11664010), the Hunan Provincial Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 2021JJ30549, 2017JJ2217), the Scientific Research Fund of Hunan Provincial Education Department of China (Grant No. 18A293), the Excellent Youth Project of Hunan Provincial Education Department of China (Grant No. 25B0479), and the Research Starting Funding of Jishou University (Grant No. 1122010).

†Corresponding author: E-mail: whliao@jsu.edu.cn

‡Corresponding author: E-mail: hrbao@jsu.edu.cn