

应变对二维碳半导体 Sq-biphenylene 电子与光学性质的调控：

第一性原理研究*

钟圣文¹⁾ 黄宇翔¹⁾ 李敏^{2)†} 程梅娟^{1)†}

1) (集美大学理学院, 厦门 361021)

2) (集美大学诚毅学院, 厦门 361021)

摘要

不同于通过范德瓦尔斯作用堆叠的二维异质结, Sq-biphenylene 是由两个相对旋转 90° 的单层 biphenylene 以层间共价键结合而成的二维碳材料。基于密度泛函理论, 系统研究了双轴应变对其电子结构、线性光学性质和二阶非线性光学性质的影响。压缩应变使 Sq-biphenylene 从直接带隙半导体变为半金属, 拉伸应变使 Sq-biphenylene 从直接带隙半导体转变为间接带隙半导体。-6% 的压缩应变下最大吸收系数增大到 $2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$, 二次谐波极化率增大到 710 pm/V, 而 6% 的拉伸应变抑制了线性和非线性光学响应。有效质量和费米速度的分析证实了应变对于各向异性的定量调控。这些结果表明, 应变是调节 Sq-biphenylene 电子和光学性质的有效方法, 为柔性光电子设备和应变可调非线性光学器件的发展奠定了基础。

关键词: Sq-biphenylene; 双轴应变; 电子结构; 线性和非线性光学性质

PACS: 31.15.E-, 42.65.-k, 71.15.-m, 78.20.Ci

基金:国家自然科学基金(批准号: 12304083)资助的课题。

† 通信作者. E-mail: meijuan@jmu.edu.cn

† 通信作者. E-mail: 200651000042@jmu.edu.cn

第一作者. E-mail: 202512854029@jmu.edu.cn

1 引言

二维半导体因具有原子级厚度和可调电子结构，在后摩尔电子学和柔性器件等领域受到广泛关注^[1-4]。在众多二维体系中，碳基及类石墨烯二维材料因成键形式丰富、结构可设计空间大和电子性质可调，一直是凝聚态物理与材料科学中的重要研究对象^[5-7]。石墨烯的发现推动了二维碳材料研究的发展，但其零带隙半金属特性限制了其在逻辑开关和光电子器件中的直接应用^[8, 9]。因此，在保留碳材料轻质特性、强共价键和潜在高迁移率等优点的同时，引入稳定的本征带隙，仍然是二维碳材料研究中的重要问题。

近年来，一系列含非六角环的新型二维碳同素异形体受到关注，联苯撑的实验合成也为这类碳材料提供了实验依据^[10]。理论计算表明，环结构排布方式、局域应变分布以及 π 共轭方式可以调控二维纯碳体系呈现金属、半金属或半导体行为^[11-13]。与过渡金属硫族化合物、黑磷及范德华异质结构相比^[14-16]，新型二维碳半导体的独特之处在于体系完全由轻元素构成，骨架设计多元化，轨道杂化方式灵活，因此在带隙调节、输运各向异性以及光学响应调控方面提供了更大空间。

目前，二维半导体的研究重点已经从带隙的有无，拓展到带隙的连续可调性及其器件化应用。在纳米光子学、片上光电集成和智能光计算等领域，二维材料可能成为集成光子学、频率转换和光神经形态信息处理等非线性光功能器件中的重要单元^[17-19]。另一方面，应变工程因其连续、可逆且不需要引入额外化学组分，成为调控二维材料本征性质的重要方法。已有研究表明，应变可以通过改变键长、键角、轨道重叠及能级排序来调控二维材料的能带结构，并进一步影响带隙类型和有效质量等电子性质^[20-23]。例如，陈军军等

研究发现，对单层 InN 施加多向应变可有效减小其带隙，并最终诱导体系发生半导体-金属转变^[24]。由于吸收边位置和非线性光学响应与能带结构及光学跃迁过程密切相关，因而有必要系统讨论应变对线性和非线性光学性质的影响。然而，现有应变调控研究更多集中在石墨烯和 MoS_2 等代表性二维体系上。对于具有本征带隙的新型二维碳半导体，已有研究主要侧重于结构设计、稳定性和电子性质等方面，在较宽双轴应变范围内，同时从电子结构、线性光学和二阶非线性光学三个层面展开系统讨论的工作仍然不多。因此，目前仍然缺乏在宽双轴应变范围内，关于应变引起的结构改变与电子性质演化及线性和非线性光学响应之间关联的系统研究。

基于此，本文选取一种由 12 个碳原子构成的新型二维碳材料（命名为 Sq-biphenylene）作为研究对象。采用基于密度泛函理论的第一性原理方法^[25, 26]，系统考察其在 $-10\% \sim +10\%$ 双轴应变范围内的结构、电子与光学性质演化规律。我们先前的研究表明^[27]，Sq-biphenylene 本征材料为直接带隙半导体，展现出良好的动力学、机械和热稳定性。本文关注的重点不只是带隙大小的变化，还包括费米能级附近轨道贡献的重分布、线性光学常数与吸收边的移动，以及二阶非线性光学响应随应变的变化特征。从应变引起的结构改变出发，分析能带和分轨道态密度的演化，进而讨论其与光学响应的关联，并进一步比较面内与面外光学分量在应变作用下的差异。

2 计算细节

本文的计算工作基于密度泛函理论^[25, 26]，采用维也纳从头算模拟软件包（VASP）完成能带、态密度等计算^[28, 29]，借助 VASPKIT 进行有效质量和费米速度的数据提取与处理^[30]，线性和非线性光学性质则由 ABINIT 程序计算^[31]。电

子与离子之间的相互作用采用投影缀加波方法描述^[32]，交换-关联能选取广义梯度近似中的 Perdew、Burke 和 Ernzerhof (PBE) 泛函^[33]。平面波截断能设置为 500 eV。对于电子性质的计算，布里渊区采样使用 Γ 点为中心的 $11 \times 24 \times 1$ 的 k 点网格^[34]，态密度的计算则采用更密集的 k 点设置 ($35 \times 35 \times 1$)。自洽计算的总能量收敛标准设为 10^{-6} eV。对原子位置和晶格常数进行完全弛豫，直至各原子所受作用力均小于 0.01 eV/Å。为减小周期性边界条件下相邻层间的相互作用，在垂直于二维平面的 z 方向设置约 20 Å 的真空层。需要指出的是，在二维材料的光学计算中，真空层厚度可能影响介电响应的数值归一化，相关问题已有研究讨论^[35]。

线性光学响应由复介电函数表征，其表达式为^[36, 37]：

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)。 \quad (1)$$

其中 $\epsilon(\omega)$ 为复介电函数， $\epsilon'(\omega)$ 和 $\epsilon''(\omega)$ 分别为介电函数实部和虚部， ω 为入射光子能量。

在独立粒子近似下，介电函数虚部主要由带间光学跃迁贡献，其表达式可写为^[38]：

$$\epsilon''(\omega) = \frac{4\pi^2}{\omega^2 \Omega_{eff}} \sum_{c,v,k} w_k |\langle \psi_c^k | \hat{p} | \psi_v^k \rangle|^2 \delta(\epsilon_{ck} - \epsilon_{vk} - \omega)。 \quad (2)$$

其中， Ω_{eff} 表示有效体积， c 和 v 分别表示导带与价带， k 为布里渊区波矢， w_k 为 k 点权重， ψ_c^k 与 ψ_v^k 分别为导带态和价带态的波函数， $\hat{p}$ 为动量算符， ϵ_{ck} 与 ϵ_{vk} 分别为导带态和价带态对应的能量本征值（原子单位制）， δ 为狄拉克函数。

介电函数实部可由虚部通过 Kramers - Kronig 关系得到^[36, 37]：

$$\epsilon'(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \mathcal{P} \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega'。 \quad (3)$$

其中 $\mathcal{P}$ 表示柯西主值。

由介电函数实部和虚部可进一步得到折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $\kappa(\omega)$ 、反射率 $R(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 的表达式^[36]:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} + \varepsilon'(\omega)}{2}}. \quad (4)$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} - \varepsilon'(\omega)}{2}}. \quad (5)$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\tilde{n}(\omega) - 1}{\tilde{n}(\omega) + 1} \right|^2 = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + \kappa^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + \kappa^2(\omega)}. \quad (6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}. \quad (7)$$

其中 $\tilde{n} = n + i\kappa$, c 表示真空中的光速。

二次谐波产生 (second-harmonic generation, SHG) 作为二阶非线性光学响应的典型代表^[39], 在独立粒子近似下, 可分解为带间项、带内项和调制项三部分之和^[40, 41]:

$$\chi_{ijk}^{(2)}(-2\omega; \omega, \omega) = \chi_{ijk}^{\text{inter}}(-2\omega; \omega, \omega) + \eta_{ijk}^{\text{intra}}(-2\omega; \omega, \omega) + \frac{i}{2\omega} \sigma_{ijk}^{\text{mod}}(-2\omega; \omega, \omega). \quad (8)$$

其中, 第一项 $\chi_{ijk}^{\text{inter}}$ 表示带间跃迁贡献, 第二项 $\eta_{ijk}^{\text{intra}}$ 表示带内运动贡献, 第三项 $\sigma_{ijk}^{\text{mod}}$ 表示调制项贡献, i, j, k 为笛卡尔坐标分量。在此基础上, SHG 响应可进一步分解为单光子带间、单光子带内、双光子带间和双光子带内四类共振贡献^[42]。

为确保介电函数和 SHG 极化率计算结果的收敛性, 我们分别对截断能、 k 点网格、能带数量以及展宽参数进行了测试。测试结果表明, 截断能设置为 40 Ha, k 点网格为 $50 \times 50 \times 1$, 每个原子对应 20 条能带均已足够保证收敛。展宽参数选取 0.0045 Hartree。

3 结果与讨论

3.1 Sq-biphenylene 结构与不同应变下的结构演化

如图 1 所示, Sq-biphenylene 的结构可视为两层实验上已经合成的二维 biphenylene 层堆叠构成, 弛豫后晶格常数为 $a = b = 4.20 \text{ \AA}$ 。从俯视图 (图 1(a)) 可以看出, 上层 biphenylene 相对于下层旋转了 90° , 正是这 90° 的旋转将原本二维 biphenylene 的正交晶格变成了 Sq-biphenylene 的四方晶格。从侧视图 (图 1(b)) 可以看出, 不同于传统的范德华异质结构, 两层 biphenylene 之间不是简单的物理堆叠, 而是发生较强的层间耦合, 形成共价键。Sq-biphenylene 结构保留了原始 biphenylene 的基本网状骨架, 由四元环、六元环和八元环交错相连构成。由于层间共价键的存在, 平面内原始单层 biphenylene 的键长发生改变, 呈现明显的键长多态性。其中, 四边形与六边形碳环公共边为 $1.52 \text{ \AA}$, 六边形与八边形碳环公共边为 $1.51 \text{ \AA}$, 接近典型的 C-C 单键键长。四元环与八元环共用边为 $1.67 \text{ \AA}$, 显著长于典型 C-C 键, 反映出该位置局域应变的集中。相比之下, 八元环与八元环共用边较短, 为 $1.34 \text{ \AA}$ 。这与原始二维 biphenylene 中相对均匀的键长分布形成强烈对比。层间 C-C 键长为 $1.62 \text{ \AA}$, 处于典型共价键范围, 远小于范德华间距 (约 $3.3 \text{ \AA}$), 表明层间原子的共价键合。差分电荷密度 (图 1(c)、1(d)) 显示出层间原子之间存在明显的电荷积累, 进一步证实了层间共价键的存在。这些层间共价键导致强烈的层间作用, 使得 biphenylene 单层中的原子发生明显的平面外移动, 最终形成四原子子层。

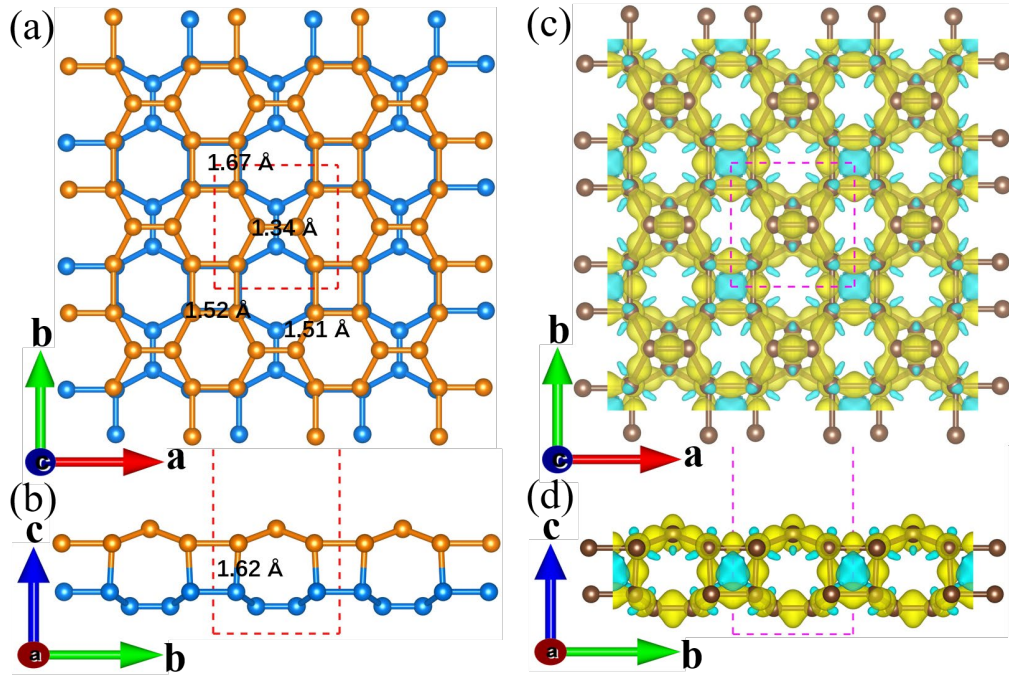


图 1 二维 Sq-biphenylene 的晶体结构：(a) 俯视图，(b) 侧视图；差分电荷密度：(c) 俯视图，(d) 侧视图。

Fig. 1. Crystal structure of two-dimensional Sq-biphenylene: (a) top view, (b) side view; charge density difference: (c) top view, (d) side view.

如图 2 所示，在-10%到 6%双轴应变下，Sq-biphenylene 的整体拓扑结构保持完好，未发生明显的键断裂和结构重建，表明材料在该应变范围内具有很好的稳定性。在 2%到 6%的拉伸应变下，结构变化相对较小。例如六边形和八边形碳环公共边从本征态的 1.51 Å 伸长至 6%时的 1.57 Å（见图 A1）。在 8%及以上的拉伸应变下，上层 biphenylene 原子层会显著向上弯曲，且四元环和八元环的公共边断裂，原子间距从 6%时的 1.85 Å 增加到 8%和 10%拉伸应变时的 2.52 Å 和 2.60 Å（见图 A1），这是由于在拉伸应变下平面内键长伸长，位于四元环和八元环交界处的共用边受到最大的局部张力，当应变超过其机械承受范围时就会发生键断裂。同时，上层 biphenylene 原子层向上弯曲，可以看成是系统在释放部分

平面内拉伸应变能。但由于层间共价键的约束，下层 **biphenylene** 原子不能同步弯曲。相比之下，压缩应变下的结构演化展现出不同特征。在-2%至-6%的压缩应变下，键长均匀缩短，例如四边形和六边形碳环公共边从本征态的 1.52 Å 缩短到-6%压缩应变时的 1.48 Å（见图 A1），键角相应调整以适应平面内收缩。当压缩应变增加到-8%和-10%时，两个 **biphenylene** 原子层向相反方向弯曲，表现出相互远离的趋势。值得注意的是，最近的层间原子距离并未增大，反而略有减小，从本征态的 1.62 Å 缩短到-10%应变时的 1.48 Å（见图 A1）。这是因为平面内压缩导致晶格收缩，原先倾斜的层间键被“压”直，在垂直投影方向上拉近了两层距离。同时，两层 **biphenylene** 的相反弯曲使层间键被进一步拉伸，但收缩的贡献更大，因此层间原子距离最终表现为轻微的减小。与拉伸应变不同的是，在压缩应变下不会发生键断裂，但是层间的键角会发生显著改变。声子谱计算进一步验证了不同应变下结构的动力学稳定性。结果表明，-10%压缩应变以及 8%和 10%拉伸应变下声子谱呈现出明显的虚频，体系不具有动力学稳定性。而-8%至 6%应变范围内声子谱均无虚频，体系可以保持良好的动力学稳定性。因此，后续电子和光学性质的讨论限于动力学稳定的应变范围。

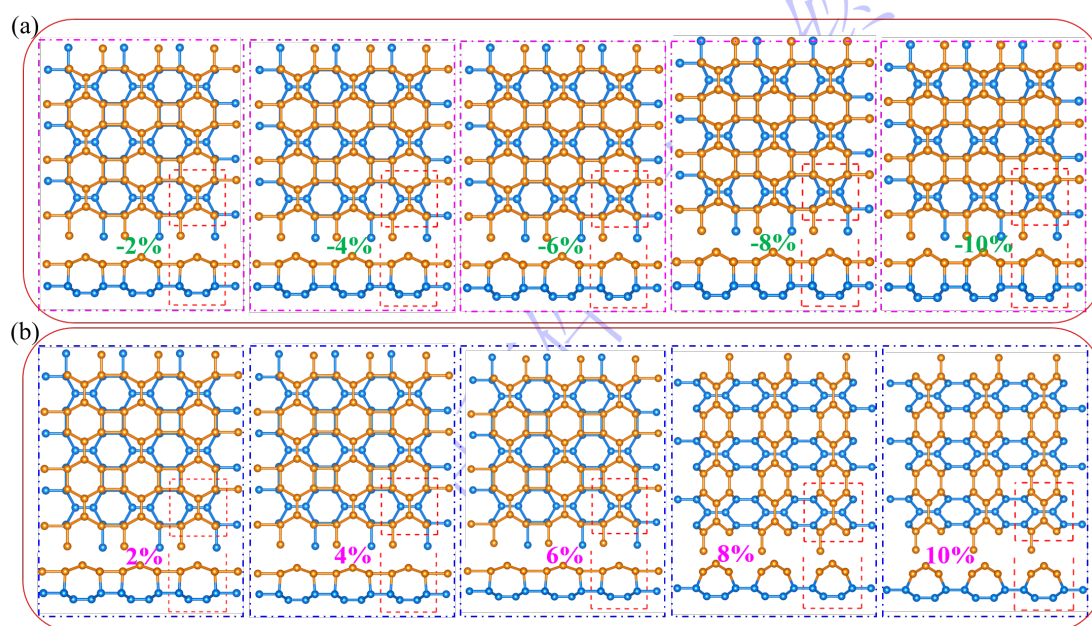


图 2 不同双轴应变下的 Sq-biphenylene 结构演化示意图。(a) 压缩应变；(b) 拉伸应变。

Fig. 2. Schematic diagrams of structural evolution of Sq-biphenylene under different biaxial strains: (a) compressive strain; (b) tensile strain.

3.2 电子能带结构与态密度演化

图 3 给出了不同双轴应变下的能带结构及带隙统计结果。可以看出，双轴应变对价带顶和导带底的位置具有明显调制作用，这与已有研究中应变通过改变二维材料的键长、键角以及轨道重叠来调控能带结构的一般规律一致^[20-23]。在广义梯度近似下，Sq-biphenylene 表现为直接带隙半导体特性，其导带最小值和价带最大值均准确地位于高对称点 X 处（见图 3(a)）。在-2%、-4%或-6%的压缩应变下（见图 3(b)和图 3(c)），体系均保持本征 Sq-biphenylene 结构的直接带隙特征，但带隙值随压缩幅度增大而逐步减小。继续压缩至-8%时，禁带进一步收缩并趋于闭合，即导带顶和价带底相交于高对称路径 X-M 之间，体系表现为半金属性质。由图 3(b)和图 3(d)可以清晰地看出，在 2%、4%或 6%拉伸应变下，体系均表现为间接带隙半导体。与 Sq-biphenylene 本征体系相比，当拉伸应变为 2%时，带隙值增加到~1.54 eV。随着应变的继续增加，带隙值逐渐减小。因此，拉伸应变下，体系带隙呈现先增大后减小的非单调变化。Sq-biphenylene 在压缩和拉伸应变下具有不同的电子响应，表现出明显的不对称性，这源于其独特的 90° 旋转共价堆积结构。在压缩应变下，该体系从直接带隙半导体到半金属，呈现单调的变化，这是因为平面内键长的缩短将导致 π 电子重叠的增强，而层间原子间距的略微减小导致层间耦合的增强。这些效应都会导致沿 X-M 路径带隙关闭，使系统转变为半金属。拉伸应变下，体系从直接带隙半导体转变为间接带隙半导体，

归因于面内键长伸长及轨道重叠变化导致的价带顶和导带底位置移动。总之，Sq-biphenylene 在适中应变范围内（-8%至 6%），可以实现直接带隙半导体、间接带隙半导体和半金属三种电子态的转变，表明应变工程可以有效调控其电子状态，该材料在应变可调电子器件中具有潜在的应用价值。

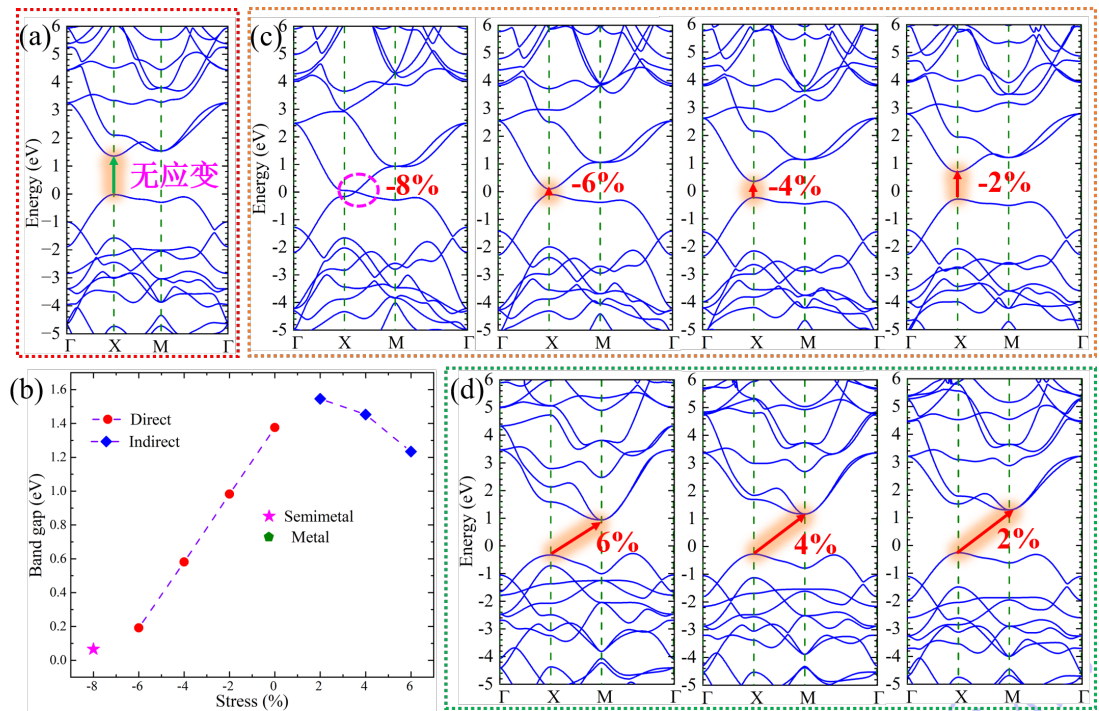


图 3 不同双轴应变下的能带结构与带隙值演化：(a) 无应变；(b) 带隙与应变的关系；(c) 压缩应变；(d) 拉伸应变。

Fig. 3. Band structures and band-gap evolution under different biaxial strains: (a) the pristine system under zero strain; (b) the relationship between the band gap and strain; (c) compressive strain; (d) tensile strain.

图 4 展示了不同应变下，Sq-biphenylene 的分轨道态密度。s 轨道在远离费米能级的深能区域表现出主要贡献，这与碳原子 s 电子的较高结合能相一致。随着应变的增加，s 轨道并没有发生明显的变化。在决定材料电子特性的近费米能级区域，s 轨道的贡献可以忽略，p 轨道的贡献占据主导地位。具体来说，在大

多数应变下，费米能级以下的价带主要由 p_z 轨道贡献（占比 49%~55%），其次是 p_y 轨道，而费米能级以上的导带也主要由 p_z 轨道贡献（占比 59%~75%）。这一特征反映了 p_z 轨道在 π 共轭体系中的主导作用，即垂直于材料平面的 p_z 轨道形成的 π 键是二维碳材料中载流子传输的主要通道。值得注意的是，在-8%的压缩应变下，尽管体系转变为半金属，费米能级附近仍主要由 p_z 轨道占据，没有观察到轨道贡献的显著变化。这表明压缩应变诱导的半金属性转变主要是通过能带的刚性移动，而不是通过轨道杂化模式的重组来实现的。

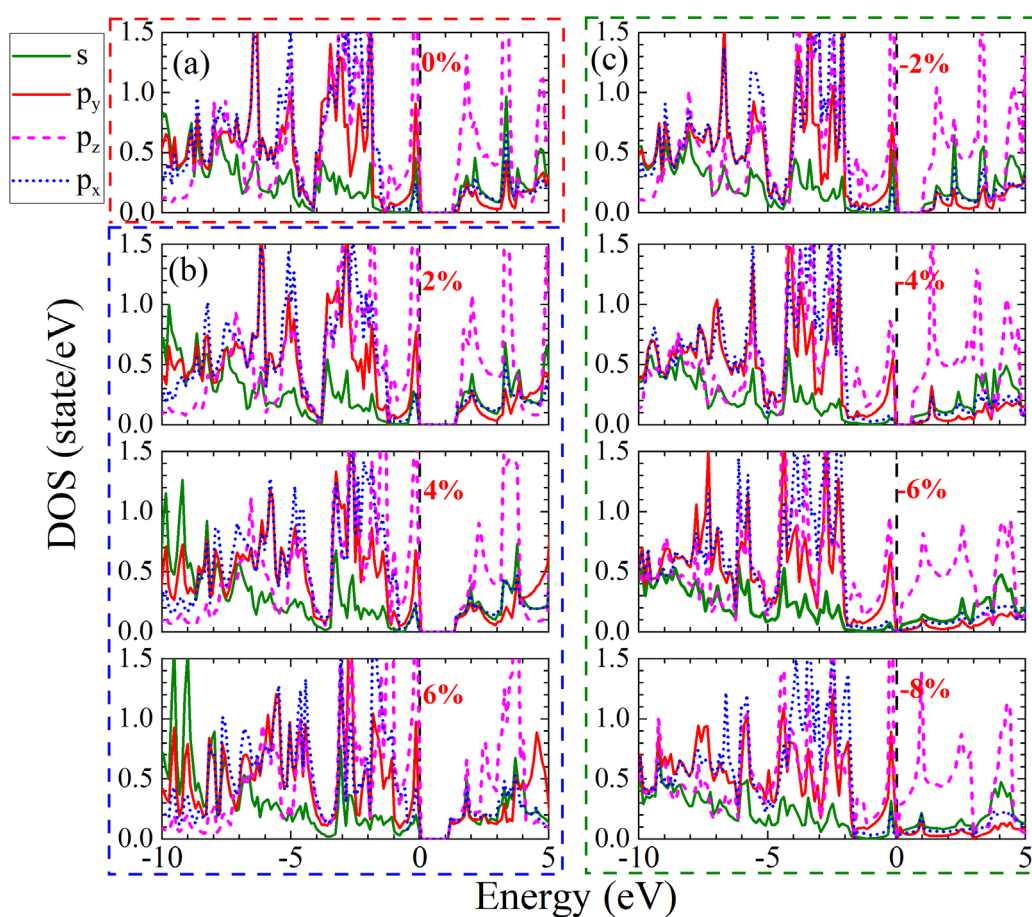


图 4 不同双轴应变下的分轨道态密度演化规律：(a)压缩应变；(b)拉伸应变。

Fig. 4. Evolution of orbital-projected density of states under different biaxial strains:

(a) compressive strain; (b) tensile strain.

3.3 有效质量和费米速度

基于 VASPKIT 程序，通过对能带极值点附近进行抛物线拟合，可以计算半导体体系的有效质量的方向依赖关系。有效质量是表征载流子输运能力的关键参数，其各向异性分布反映了能带结构的对称性。图 5(a)为不同应变条件下 Sq-biphenylene 中空穴有效质量的角依赖关系。不加应变的体系和施加-6% ~ 4%应变的体系，空穴有效质量呈典型的哑铃型各向异性分布，在 $0^\circ/180^\circ$ 方向最小，在 $90^\circ/270^\circ$ 方向最大。当应变从-6%变化到 4%时，最小值从 $0.284 m_0$ 单调增大到 $0.855 m_0$ ，最大值从 $1.928 m_0$ 单调减小到 $1.190 m_0$ ，-6%应变下，最大值与最小值之比约为 6.8，而 4%应变下，最大值与最小值之比约为 1.6。这表明压缩应变增强了各向异性，而拉伸应变削弱了各向异性。当拉伸应变达到 6%时，空穴有效质量分布发生更明显的变化，变成扭曲的哑铃形，最小值 ($0.489 m_0$) 发生在 225° 左右，最大值 ($1.483 m_0$) 发生在 $\sim 140^\circ$ 。这种变化与 6%拉伸应变下向上屈曲导致的结构对称性降低和键长增加密切相关。以上结果表明，应变不仅定量地调控了空穴有效质量的大小和各向异性程度，而且大的拉伸应变还能定性地改变空穴有效质量的角度分布形态。

有效质量的各向异性正是不同晶向上能带色散不同的直接体现。图 5(b)给出了不同应变条件下 Sq-biphenylene 中电子有效质量的角分布。在压缩应变和本征态下 (-6%~0%)，电子有效质量分布呈现为典型的哑铃状各向异性，最小值在 $0^\circ/180^\circ$ 方向，最大值在 $90^\circ/270^\circ$ 方向。随着压缩应变为从 0%增大到-6%，最小值从 $0.262 m_0$ 增加到 $0.654 m_0$ ，最大值从 $0.664 m_0$ 增加到 $0.731 m_0$ 。值得注意的是，沿 $0^\circ/180^\circ$ 方向增加的量远大于沿 $90^\circ/270^\circ$ 方向增加的量，导致哑铃状分布逐渐变为扁圆状分布，各向异性的程度显著减弱。当施加拉伸应变时 (2% ~ 6%)，电子有效质量分布出现质的变化，变为四叶草状。在 2%的应变下，最大值出现

在 $0^\circ/180^\circ$ 方向 ($5.464 m_0$)， $90^\circ/270^\circ$ 方向有效质量达到 $5.269 m_0$ ，而最小值出现在 $45^\circ/135^\circ/225^\circ/315^\circ$ 方向 ($0.782 m_0$)。随着拉伸应变进一步增加到 4% 和 6%，有效质量分布形态仍然保持四叶草状，但是有效质量数值整体减小。沿 $90^\circ/270^\circ$ 方向的最大值分别降至 $3.999 m_0$ 、 $2.229 m_0$ ，沿 $0^\circ/180^\circ$ 方向的最大值分别降至 $3.963 m_0$ 、 $2.135 m_0$ ，而沿 45° 方向的最小值也同样减小，分别为 $0.655 m_0$ 、 $0.557 m_0$ 。电子有效质量从哑铃形状到四叶草形状的演变，与空穴在 6% 应变下转变为扭曲哑铃形状的行为明显不同，表明电子和空穴对结构变形具有不同的响应，这是应变对价带和导带影响不同造成的，进一步说明了电子和空穴传输在 Sq-biphenylene 中是可区分的。

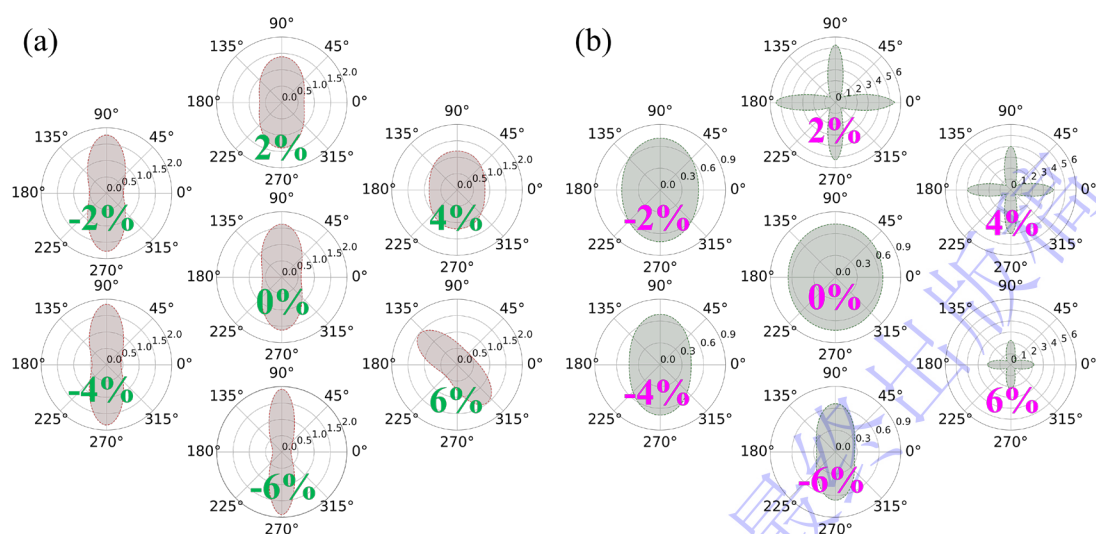


图 5 不同双轴应变下的有效质量的角度依赖性关系：(a)空穴有效质量；(b)电子有效质量。

Fig. 5. Angular dependence of effective masses under different biaxial strains: (a) hole effective mass; (b) electron effective mass.

费米速度是衡量载流子迁移能力的重要指标，其定义为能带能量对波矢的一

阶导数，即 $v_F = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E}{\partial k}$ ， $\hbar$ 为约化普朗克常数。-8%压缩应变下的半金属态，由费米面附近能带的斜率计算得到沿 X - M 方向的费米速度约为 1.59×10^5 m/s。对于半导体体系，基于 VASPKIT 程序，计算出费米速度随方向的变化。图 6(a) 给出了不同应变下 Sq-biphenylene 中空穴费米速度分布的角依赖性。本征态及-6%到 2%应变下，空穴费米速度的分布呈现哑铃状各向异性，最大值沿 $0^\circ/180^\circ$ 方向，最小值沿 $90^\circ/270^\circ$ 方向。应变由-6%到 2%，最小值从 9.17×10^3 m/s 单调增加到 1.67×10^4 m/s，同时最大值从 6.41×10^4 m/s 单调减小到 3.39×10^4 m/s，各向异性逐渐减弱。随着拉伸应变增加到 4%，空穴费米速度的分布从哑铃状变成椭圆形，最大值(2.71×10^4 m/s) 出现在 0° 和 180° 方向，最小值(1.97×10^4 m/s) 出现在 90° 和 270° 方向，各向异性进一步减弱。在 6% 的拉伸应变下，费米速度的角度分布变成不对称的哑铃形。最小值 (1.64×10^4 m/s) 出现在 $\sim 135^\circ$ ，最大值 (5.73×10^4 m/s) 出现在 $\sim 225^\circ$ ，极值方向明显偏移，各向异性变得更加显著。这种变化是因为 6% 的拉伸应变降低了 Sq biphenylene 结构的对称性。总的来说，应变不仅能定量地调控空穴费米速度的大小和各向异性程度，还能在较大拉伸应变下定性地改变其角度分布模式，表明应变工程可以有效调控载流子输运特性。

在本征态和压缩应变下（应变范围-6%到 0%，图 6(b)），电子费米速度的最大值位于 0° 和 180° 方向，最小值位于 90° 和 270° 方向。当压缩应变从-6%减小到 0%时，最小值从 2.61×10^4 m/s 上升到 3.18×10^4 m/s，最大值从 6.9×10^4 m/s 下降到 3.52×10^4 m/s。从分布形态上看，在-6%应变下呈现明显的哑铃形状。在-4%应变下哑铃形特征减弱，趋于椭圆形。-2%应变和本征态下各向异性程度不断降低，为椭圆形。这一演化趋势表明，较强的压缩应变增强了电子沿 0° 方向的输运，而相对抑制了电子沿 90° 方向的输运。当进入拉伸应变范围（2% ~ 6%）时，电子费米速度的分布发生了定性转变，从椭圆形变为四叶草形。最小值出现

在 $0^\circ/90^\circ/180^\circ/270^\circ$ 方向，分别为 4.09×10^3 m/s (2%)、 5.49×10^3 m/s (4%) 和 1.06×10^4 m/s (6%)。最大值出现在 $45^\circ/135^\circ/225^\circ/315^\circ$ 方向，分别为 2.97×10^4 m/s (2%)、 3.54×10^4 m/s (4%) 和 4.19×10^4 m/s (6%)。随着拉伸应变程度的增加，四叶草分布逐渐趋于充盈，最大值和最小值都随着应变的增加而增大，同时各向异性程度逐渐降低。这种四叶草状的分布表明，电子沿 45° 方向的输运性能最佳，而沿轴向 ($0^\circ/90^\circ$) 的输运能力最弱，反映了在拉伸应变下沿对角线方向的能带结构重建。费米速度各向异性随应变的连续可调性为通过应变工程按需控制载流子输运提供了途径。

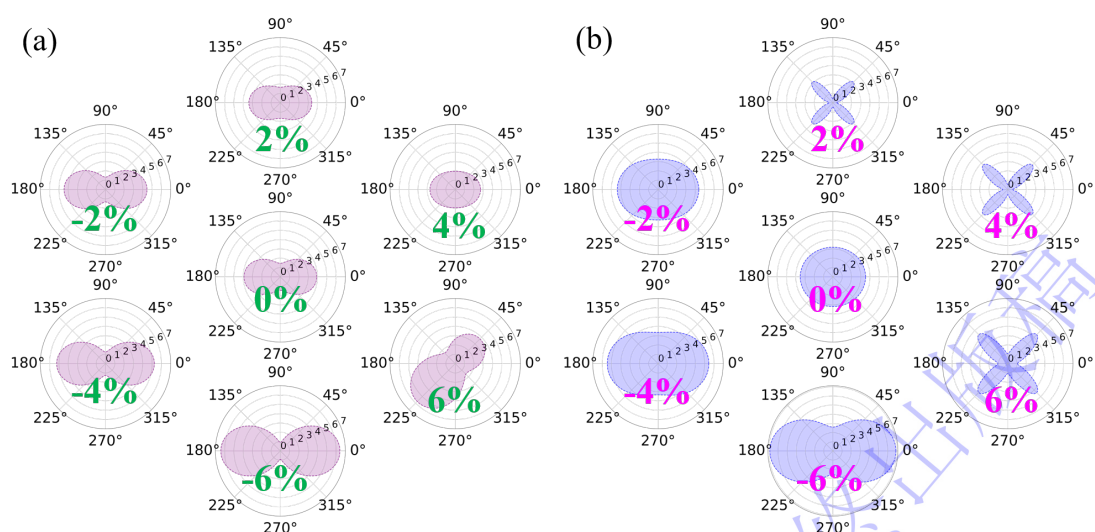


图 6 不同双轴应变下的费米速度的角度依赖性关系：(a)空穴费米速度；(b)电子费米速度。

Fig. 6. Angular dependence of Fermi velocities under different biaxial strains: (a) hole Fermi velocity; (b) electron Fermi velocity.

3.4 线性光学性质

一般梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 通常会低估带隙，从而显著影响光学性质的计算结果，因此我们也通过杂化泛函 (Heyd-Scuseria-

Ernzerhof, HSE) 计算了更准确的电子结构。本征态以及不同应变下 Sq-biphenylene 体系的 GGA 带隙值和 HSE06 带隙值如图 7(a)所示。基于两种方法计算的带隙值,我们对后续光学性质的计算结果进行了剪刀修正。具体来说,一方面将导带向上移动一个固定量(HSE 带隙与 GGA 带隙之差,图 7(b)),使光学吸收谱的阈值移动到正确的能量位置。另一方面,位置算符矩阵元保持不变,速度矩阵元按下式进行重整^[42]:

$$\tilde{v}_{nm} = v_{nm} \frac{\omega_{nm} + (\Delta/\hbar)(\delta_{nc} - \delta_{mc})}{\omega_{nm}}。 \quad (9)$$

该重整保证了修正后的速度矩阵元与修正后的能带结构自洽。此外, Sq-biphenylene 是二维材料, z 方向真空层的存在人为地增大了原胞体积,从而显著影响光学响应的计算结果。因此,我们采用体积修正的方法得到与体相材料可以直接比较的光学量。具体来说,将原胞体积 Ω 替换为有效体积 $\Omega_{eff} = \Omega \times \frac{h_{eff}}{L}$, 其中 L 为真空层长度, h_{eff} 为材料的有效厚度。Sq-biphenylene 的真空层长度为 20 Å, 有效厚度为 6.95 Å (取为体相材料 z 方向的晶格常数)。在-8%的压缩应变下, Sq-biphenylene 为半金属相, 其低能光学响应主要受费米能级附近自由载流子贡献, 对展宽参数较为敏感, 介电函数在低频区发散, 所得谱线与半导体态无法直接比较。因此, 为保证光学特性讨论的物理一致性和可比性, 本文仅分析二维 Sq-biphenylene 在仍保持半导体特性的应变区间内 (-6% ~ -2%, 2% ~ 6%) 的光学性质。

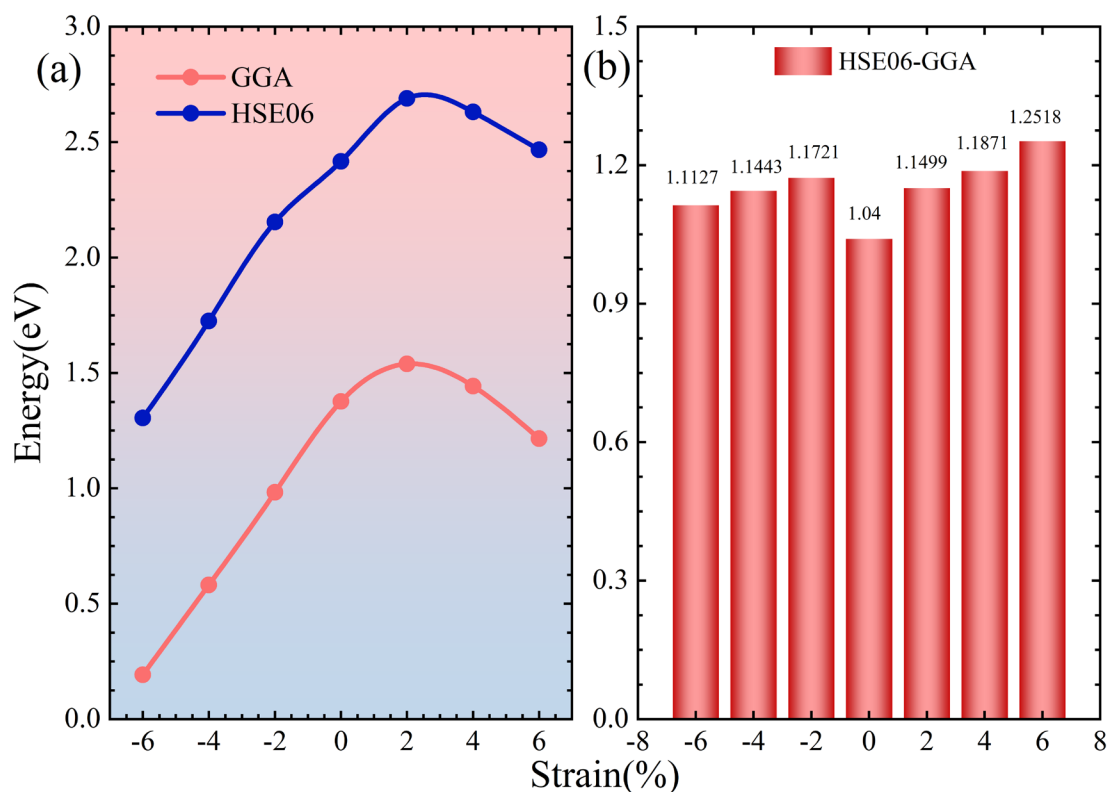


图 7 (a) GGA 和 HSE06 带隙值随双轴应变的变化; (b) 剪刀修正量 (HSE06 带隙与 GGA 带隙的差值) 随应变的变化。

Fig. 7. (a) Band gap variation with biaxial strain from GGA and HSE06; (b) Scissors correction, defined as the band gap difference between the two methods, versus strain.

3.4.1 介电函数实部和虚部

复介电函数是表征材料线性光学响应的基本物理量，其中虚部 ϵ'' 对应带间跃迁强度，实部 ϵ' 反映材料的色散特征和极化能力^[36-38]。图 8 给出了不同双轴应变下二维 Sq-biphenylene 在面内 ($xx=yy$) 和面外 (zz) 方向的介电函数谱。体系在两个方向上的响应存在明显差别，面内分量在较低能量区域便开始出现响应，而面外分量的主要特征峰则集中在更高能量区域，表明该体系具有较明显的光学各向异性。

如图 8 所示，从 -6% 的压缩应变到 6% 的拉伸应变，介电函数虚部的峰位逐渐

往高能量方向移动,表明拉伸应变会增加光学跃迁能量。对于面内方向($E \parallel a$),在-6%的压缩应变下,光学响应最强,谱线的峰值出现在~1.4 eV 处,峰值达到~7.2,大于其他应变条件下的值(图 8(a)),表明压缩应变增强了低能量处的带间跃迁。这可以解释为平面内共价键的收缩和 π 电子重叠的增强。在 6%的拉伸应变下,面内方向在低能量处的光学响应降低,峰的位置向高能量方向移动,峰值强度低于其他应变条件下的值,这可能与较大拉伸应变下层间共价键长度增加和层间耦合减弱有关。对于中等程度应变(-4%、-2%、2%和 4%),主峰位置集中在~2.5 eV 以上,其光谱形状类似于不施加应力的 Sq-biphenylene 体系,表明中等程度应变不会引起主导光学跃迁通道的明显变化。

面外方向的光学响应与面内方向存在显著差异。如图 8(c),随着应变从-6%变化到 6%,峰值位置也向更高的能量方向移动。面外方向显著的光学响应始于~4.5 eV 以上,主要峰值集中在~6.5 eV - 14.5 eV 的高能量区域,而面内方向则在低能量范围就已经展现出丰富的跃迁特征。该差异源于 Sq-biphenylene 的二维特性,即平面内方向具有延伸的 π 电子共轭网络,支持低能量区域的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁,而面外方向($E \parallel c$)缺乏离域的通道,只能通过高能量区域的局域激发产生显著的介电响应。与面内方向类似,6%拉伸应变下峰值强度低于其他应变下的值,而-6%压缩应变下光学响应显著增强。

介电函数的实部 ϵ' 反映了材料在外部电场作用下的极化响应,其零频极限 $\epsilon'(0)$ 即为静态介电常数。图 8(b)和 8(d) 分别展示了 Sq-biphenylene 在不同应变条件下面内方向和面外方向的介电函数实部谱。在适度的应变条件下(-4% - 4%),静态介电常数 $\epsilon'_{xx}(0)$ 处于 6.3 到 6.8 之间。在 6%的拉伸应变下,其值降至~3.2,在-6%的压缩应变下则增加到~8.9,这表明压缩应变增强了平面内极化能力,而拉伸应变则削弱了这一能力。除了 6%的拉伸应变,其他不同应变下的介电函数

实部谱线幅度在~1.5 eV 以上大致相同，这表明适度的应变主要影响零频率极限，而对谱线形状影响较小。

在 0 - 6.5 eV 的低能量区域，随着拉伸应变程度的增加，介电函数实部谱线依次降低。除了 6% 的拉伸应变，在其他不同应变条件下， ϵ'_{zz} 谱线幅度在 6.5 eV 以上大致相同。而在 6% 的拉伸应变下，平面外的 ϵ' 谱线在整个能量范围内都明显低于其他应变情况下的谱线。综上所述，压缩应变，尤其是 -6% 的压缩应变，会增强 Sq-biphenylene 在平面内和平面外方向的静态极化能力，而拉伸应变则会产生相反的效果。这种现象源于压缩应变下平面内键长的缩短以及 π 电子的离域增强，有利于增强光学响应。然而，拉伸应变下层间键长的增加会导致电子云的重叠被削弱，进而降低光学响应。

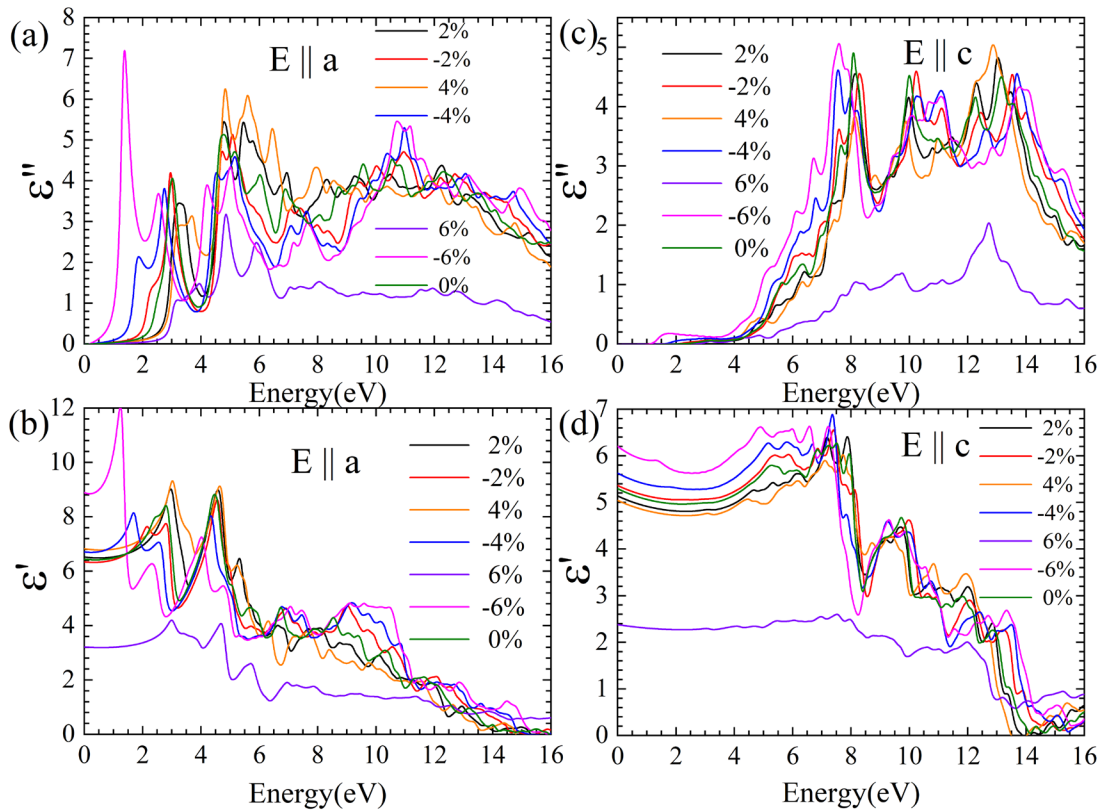


图 8 介电函数:(a) 面内方向的虚部;(b) 面内方向的实部;(c) 面外方向的虚部;(d) 面外方向的实部。

Fig. 8. Dielectric function: (a) The imaginary part in the in-plane direction; (b) The real part in the in-plane direction; (c) The imaginary part in the out-of-plane direction; (d) The real part in the out-of-plane direction.

3.4.2 消光系数、折射率和反射率

消光系数 κ 、折射率 n 和反射率 R 可由复介电函数导出，分别对应于光吸收、透射和反射。如图 9(a)和 9(d)所示，消光系数与介电函数虚部的变化趋势相同，在-6%压缩应变下的平面内消光系数吸收峰在~1.4 eV 最强，远高于其他应变情况，表明压缩应变增强了低能量时的光吸收。在 6%拉伸情况下，低能量吸收显著降低，其峰值向较高的能量范围移动。对于中等应变（-4%、-2%、2%和 4%），主要吸收峰位于 2.5 eV 以上，其光谱形状与原始 Sq-biphenylene 体系相似。对于面外方向，显著的消光系数响应开始于~4.5 eV 以上，主要峰值位于~6.5 eV 以上的高能量范围。与平面内方向一样，在 6%拉伸应变下，垂直方向的峰值强度低于其他应变下的强度，而-6%压缩应变下的峰强度相对较大。总之，压缩应变，尤其是-6%压缩应变，可以增强 Sq-biphenylene 的低能量区域的光吸收强度，而较大的拉伸应变，即 6%时，会降低光吸收强度。

图 9(b)和 9(e)展示了不同应变下 Sq-biphenylene 的折射率光谱。与静态介电常数的变化趋势一致，-6%压缩应变下的面内静态折射率 $n(0)$ 显著高于其他应变，而 6%拉伸应变下， $n(0)$ 明显低于其他应变，表明压缩应变增强了材料对光的束缚能力，光传播变慢，光与物质相互作用加强，而拉伸应变减弱了这种束缚。对于中等程度的应变（-4%，-2%，2%和 4%），面外方向折射率光谱在 1.5 eV 以上部分基本重叠，与不施加应变的情况相似。面外方向折射率的显著变化主要发生在高能量区域（约 4.5 eV 以上），这与介电函数虚部在该能量范围内开始表现

出明显响应的特征一致。此外，在 4.5 eV 以下，面外方向的介电函数实部谱线基本保持平坦，对折射率的贡献相对稳定。随着应变从-6%变化到 6%，面外方向折射率也呈现下降趋势。6%的拉伸应变下谱线值最低，-6%的压缩应变下谱线值最高。这些计算结果进一步证实了压缩应变会增强极化响应，而拉伸应变则会削弱这种响应。

图 9(c)和 9(f)展示了 Sq-biphenylene 在不同应变条件下反射率的光谱图。在低能量区域，-6%压缩应变下的面内反射率明显高于其他应变情况下的反射率，在~1.3 eV 处出现明显的反射率峰值，表明压缩应变增强了低能量区域的反射率。在 6%的拉伸应变下，平面内的反射率整体下降。对于中等应变（-4%、-2%、2%和 4%），在 1.5 eV 以上的反射率谱线幅度基本重叠。面外方向反射率谱线的显著变化主要发生在高能量区域（约 4.5 eV 以上），归因于在该能量范围内面外方向的介电函数虚部开始表现出显著响应，介电函数实部对反射率变化的贡献相对稳定。0 - 7.0 eV 范围内，随着应变从-6%变化到 6%，面外方向反射率整体下降，在 6%的拉伸应变下达到最低值，在-6%的压缩应变下达到最高值。相比于原始和其他应变下的 Sq-biphenylene，4%的拉伸应变下反射率谱线在 13.5 eV 处展现最大值（~0.27），这与消光系数受应变调控的响应一致。

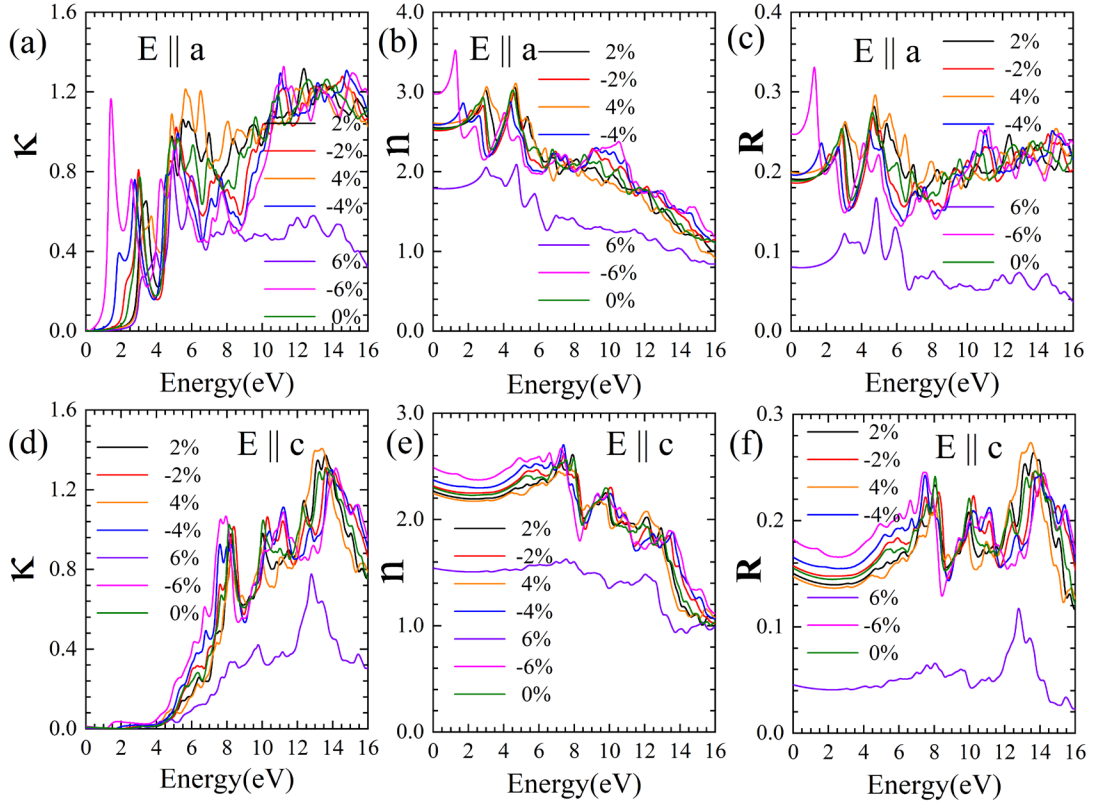


图9 (a)面内方向的消光系数；(b)面内方向的折射率；(c)面内方向的反射率；
(d)面外方向的消光系数；(e)面外方向的折射率；(f)面外方向的反射率。

Fig. 9. (a) extinction coefficient in the in-plane direction; (b) refractive index in the in-plane direction; (c) reflectivity in the in-plane direction; (d) extinction coefficient in the out-of-plane direction; (e) refractive index in the out-of-plane direction; (f) reflectivity in the out-of-plane direction.

3.4.3 吸收系数

吸收系数 α 直接决定光在材料中的穿透深度($d=1/\alpha$)，因而它是判断材料用作吸收层或透光窗口的重要指标。如图 10(a)，在-6%的压缩应变下，平面内吸收系数在 ~ 1.4 eV 附近有一个显著的峰，其数值达到 $\sim 1.7 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ 。此外，与原始及其他施加应变的情况相比，-6%压缩应变下 Sq-biphenylene 在 15.2 eV 处达到吸收系数的最大值，约为 $2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 。而对于面外方向（图 10(b)），当能量高于 4.5

eV 才发生显著的吸收，表明 Sq-biphenylene 对低能量光基本是透明的。在 4% 的拉伸应变下，吸收峰位于 13.5 eV，峰值约 $1.9 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 。这是由于其二维结构在面外方向缺少连续的电子离域通道，不能发生低能量带间跃迁。总体而言，图 10 表明一定程度的应变可以在保持高吸收的前提下，分别调制 Sq-biphenylene 面内和面外方向的光学跃迁能量。压缩应变使吸收发生蓝移，拉伸应变使吸收发生红移。在 6% 的拉伸应变下，面内和面外方向吸收系数都整体下降，表明较大拉伸应变可以显著削弱带间跃迁强度，进而降低材料的光吸收能力。这一特性在需要增强透光性的柔性光电子器件中具有潜在应用价值。

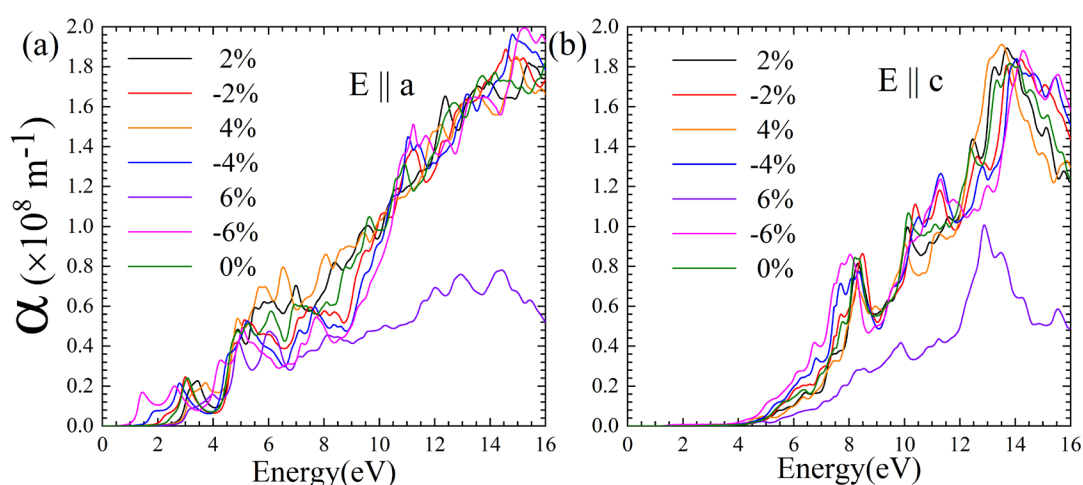


图 10 吸收系数：(a)面内方向；(b)面外方向。

Fig. 10. Optical absorption coefficient: (a) In-plane direction; (b) Out-of-plane direction.

3.5 非线性光学性质

图 11 展示了 Sq-biphenylene 二次谐波极化率实部、虚部和绝对值在不同应变下的光谱图，其具有两个不等价的非零元素，即 $\chi_{xx}^{(2)} = \chi_{yy}^{(2)}$ 和 $\chi_{zy}^{(2)} = \chi_{zx}^{(2)}$ 。对于分量 $\chi_{xx}^{(2)}$ ($\chi_{yy}^{(2)}$)，其二次谐波极化率实部光谱（图 11(a)）在 1.3 - 3.2 eV 范围内呈现出正负交替的特征，低能量处有一个显著的正峰，随后在 2.0 - 3.2 eV

范围内转为强烈的负峰。在非线性光学中，正峰对应于非共振极化响应，反映了偏离吸收边的固有非线性极化能力，而负峰通常出现在共振区域，并与带间跃迁色散相关，其幅值更大，表明共振增强效应占主导地位。相比于本征 Sq-biphenylene 和其他应变下的体系，在-6%压缩应变下的极化率实部最强正峰（~1.3 eV 处+520 pm/V）和负峰（~2.0 eV 处-530 pm/V）都达到最大，表明压缩应变通过带隙减小和 π 电子离域增强更有利于非线性极化。在 2%的拉伸应变下，最强负峰出现在~3.1 eV 处，达到-520 pm/V，而正峰相对较弱，表明拉伸应变主要增强共振响应。中等应变下的 Sq-biphenylene 正负峰都相对较弱，表明适度应变对 $\chi_{xzx}^{(2)}$ ($\chi_{yyz}^{(2)}$) 的调控有限。

对于分量 $\chi_{zyy}^{(2)}$ ($\chi_{zxx}^{(2)}$) 的实部，如图 11(d)所示，非线性响应主要出现在两个不同的区域，在 2.5 - 3.1 eV 范围内出现显著的正峰，在 4.4-4.8 eV 范围内出现显著的负峰。相比于 $\chi_{xzx}^{(2)}$ ，二次谐波极化率元素 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 的正峰更强（-2%应变下达到最大值+640 pm/V），而负峰相对更弱，表明非共振极化是主要的极化机制。在本征态和-2%、4%应变下，最强正峰分别为+570、+640 和 +600 pm/V，而在 6%拉伸应变下，最强正峰迅速衰减到仅+60 pm/V，表明较大的拉伸应变严重破坏了 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 的非线性极化机制，该机制与在此应变下结构的向上弯曲和对称性降低密切相关。值得注意的是，在-6%的压缩应变下，低能区域（0.6 - 1.2 eV）出现显著的双峰振荡，在~1.2 eV 处有一正峰（+375 pm/V），在~0.6 eV 处有一负峰（-420 pm/V），表明强压缩应变在该分量中诱导出了新的共振跃迁通道，可将其归因于压缩应变导致带隙显著减小从而在低能区出现共振增强。整体而言， $\chi_{xzx}^{(2)}$ 的非线性光学响应主要以共振负峰为主导，而 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 主要以非共振正峰为主导，这反映了两种元素不同的物理起源。压缩应变（尤其是-6%）对 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 和 $\chi_{xzx}^{(2)}$ 均有增强作用，而拉伸应变（尤其是 6%）严重抑制了两个分量的非线性光学响应。

图 11(b)显示了不同应变下 Sq-biphenylene 的二次谐波极化率虚部 $\text{Im}(\chi^{(2)})$ 光谱。对于分量 $\chi_{xx}^{(2)}$ ，光谱在 1.0 - 4.0 eV 范围内呈现出大致负-正-负的峰结构。压缩应变导致谱峰位置发生红移，并且相邻峰位的间距缩小。拉伸应变则使谱峰蓝移，并且谱峰间距扩大。在 6%拉伸应变下，峰结构几乎消失。此外，峰值大小对应变也具有高度敏感性。本征态下峰值最强，为+770 pm/V。-2%压缩应变下也较强，为+710 pm/V。在-6%压缩应变下，正峰减弱到 440 pm/V，这表明强烈的压缩应变改变了非线性吸收的主要跃迁通道。对于负峰，在-6%应变下达到最高，为-490 pm/V，表明压缩应变显著增强了共振非线性极化响应。

对于二次谐波极化率 $\chi_{zy}^{(2)}$ (图 11(e))虚部，其主要的正峰位于 3.0 - 3.5 eV。本征态和-2%压缩应变时的主要正峰较强，分别为+512 pm/V 和+460 pm/V。在 6%拉伸应变下，主要正峰迅速下降到+114 pm/V，说明较大拉伸应变会削弱非线性响应。值得注意的是，在-6%的压缩应变下，在 0.8 eV 的低能区出现强烈的负峰 (-700 pm/V)，远远超过了本征态和其他应变下的响应。这归因于-6%压缩应变下带隙显著减小 (HSE06 带隙值仅为 1.30 eV)，改变了低能量区域的共振条件，打开了新的非线性光学跃迁通道。

图 11(c)和 11(f)展示了 Sq-biphenylene 的二次谐波极化率绝对值 $|\chi^{(2)}|$ 在不同应变下的光谱图，其中两个不等价的非零元素 $\chi_{xx}^{(2)}$ 和 $\chi_{zy}^{(2)}$ 表现出截然不同的特性。对于分量 $\chi_{xx}^{(2)}$ ，主要峰位于 0.5-3.6 eV 范围内。本征态下峰值最高 (~2.3 eV 处为+770 pm/V)、-2%压缩应变下较强 (~2.3 eV 处为+730 pm/V)，意味着原始 Sq-biphenylene 或轻微压缩应变下该分量的非线性光学响应最大。在 2%和 4%拉伸应变下，主峰移动到更高的能量 (3.1-3.3 eV) 处，分别为+550 和+644 pm/V，即共振能级在拉伸应变下发生蓝移。与带隙收缩的趋势一致，压缩应变下 (-6%压缩应变) 主峰红移到 2.0 eV，对应峰值降为+554 pm/V。对于分量 $\chi_{zy}^{(2)}$ ，其绝

对值有两个主要响应区域，即 0.7 - 2.5 eV 和 2.5 - 4.0 eV。对于不施加应变的 Sq-biphenylene，在 2.9 eV 附近有一个主峰，峰值约 570 pm/V。施加-2%的压缩应变后，该峰增强到 650 pm/V。然而在其他应变下，峰强度显著降低。值得注意的是，当压缩应变达到-6%时，低能量区域（0.74 eV）展现出一个新的强峰，幅值高达 712 pm/V，而对于本征体系和其他应变条件下的体系，极化率绝对值谱线在该能量附近只有较小的抖动。该结果进一步表明-6%的压缩应变诱导出低能共振态，从而在近红外区产生较大的二阶非线性响应。进一步增大拉伸应变至 6% 时， $|\chi_{xzx}^{(2)}|$ 和 $|\chi_{zyy}^{(2)}|$ 的光谱峰强度均出现明显的整体下降，表明较大的拉伸应变不利于二阶非线性响应的增强。

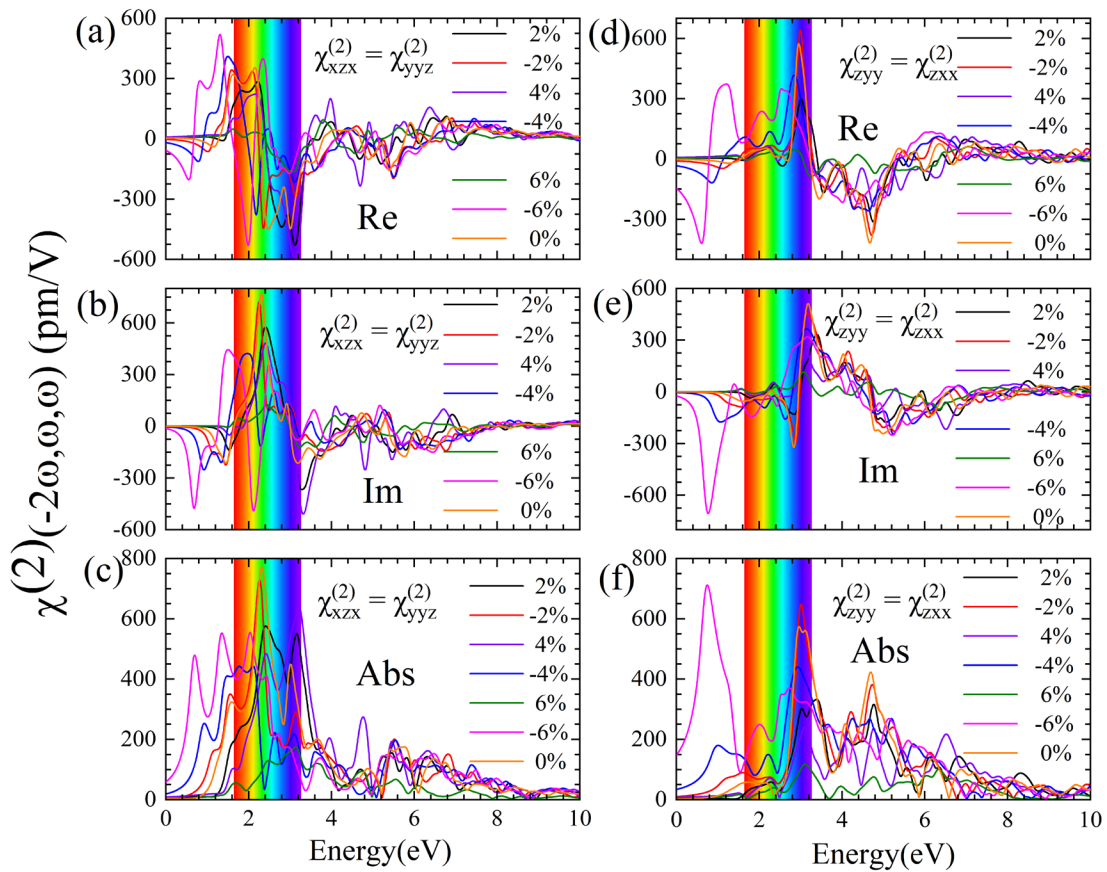


图 11 二次谐波极化率光谱：(a)-(c)元素 $\chi_{xzx}^{(2)}$ ($\chi_{yyz}^{(2)}$) 的实部、虚部和绝对值；

(d)-(f)元素 $\chi_{zyy}^{(2)}$ ($\chi_{zxx}^{(2)}$) 的实部、虚部和绝对值。

Fig. 11. Second-harmonic generation spectra: (a)-(c) real part, imaginary part, and absolute value of $\chi_{xzx}^{(2)}$ ($\chi_{yyz}^{(2)}$); (d)-(f) real part, imaginary part, and absolute value of $\chi_{zyy}^{(2)}$ ($\chi_{zxx}^{(2)}$)

图 12(a)-(d)是分量 $\chi_{xzx}^{(2)}$ 在不同应变下单光子带间跃迁 (inter(1 ω))、单光子带内跃迁 (intra(1 ω))、双光子带间跃迁 (inter(2 ω)) 和双光子带内跃迁 (intra(2 ω)) 四个过程的二次谐波极化率谱线。显然地，双光子带间跃迁的贡献最大，是元素 $\chi_{xzx}^{(2)}$ 非线性响应的主导机制。不加应变时，双光子带间跃迁贡献了最大的正峰，为+957 pm/V，单光子带间跃迁展现了次强负峰，为-394 pm/V，而单光子和双光子带内跃迁的幅值均很小，分别为-80 pm/V 和-134 pm/V。-6%、-4%和-2%压缩应变下，最强峰分别约为+1338、+1040 和+735 pm/V。单光子带间跃迁的贡献次之，在-2%压缩应变下展现出+1267 pm/V 的正峰，在-6%压缩应变下出现-1335 pm/V 的强负峰。相比之下，单光子带内跃迁和双光子带内跃迁的谱线幅值要弱得多，4%拉伸应变下展现最强峰，分别为-421 pm/V 和+581 pm/V。从能量分布上看，单光子和双光子带间跃迁的主要峰集中在 1.6 ~ 3.2 eV 的可见光区域，双光子带内跃迁的主峰集中在较低的能量区域 (0.7 ~ 2.0 eV)，单光子带内跃迁覆盖了 1.3 ~ 3.3 eV 的范围，但强度有限。因此，压缩应变有利于增强带间跃迁的 SHG 响应，而带内跃迁对拉伸应变表现为更加敏感。这一结果表明，通过选择不同的应变类型和幅度，可以选择性地增强特定跃迁通道，这为 Sq-biphenylene 应用于可调非线性光学器件的设计提供了依据。

图 12(e)-(h) 展示了不同应变下四种跃迁类型对二次谐波极化率元素 $\chi_{zyy}^{(2)}$ 的贡献。显然地，双光子带间跃迁具有最强的响应，不施加应变时，在 3.0 eV 处展现最强负峰 (-760 pm/V)。在-4%压缩应变下具有最强正峰，高达+2252 pm/V，

在 -6%压缩应变下高达+1338 pm/V，远高于本征态和拉伸应变态的正峰，这意味着压缩应变通过缩小带隙显著增强了带间双光子跃迁的共振条件。单光子带间跃迁也展现出显著的贡献，不施加应变时，在 3.0 eV 处展现最强正峰(+1080 pm/V)。施加-4%压缩应变后，展现出强负峰（-2259 pm/V），-6%压缩应变下最强峰仍保持为负值（-1335 pm/V）。拉伸应变下展现出较弱的响应，尤其是 6%拉伸应变下仅仅为微弱的抖动峰。相比于带间跃迁的贡献，带内跃迁贡献较弱。-6%的压缩应变使单光子与双光子带内跃迁的贡献显著增强，峰值分别达到+236 pm/V和-577 pm/V，远高于无应变或其他应变状态。这些结果表明，适度的压缩应变不仅可以实现非线性响应的增强，还能精确调控共振相位，为设计高效、可调谐的非线性光学器件提供了新的途径。

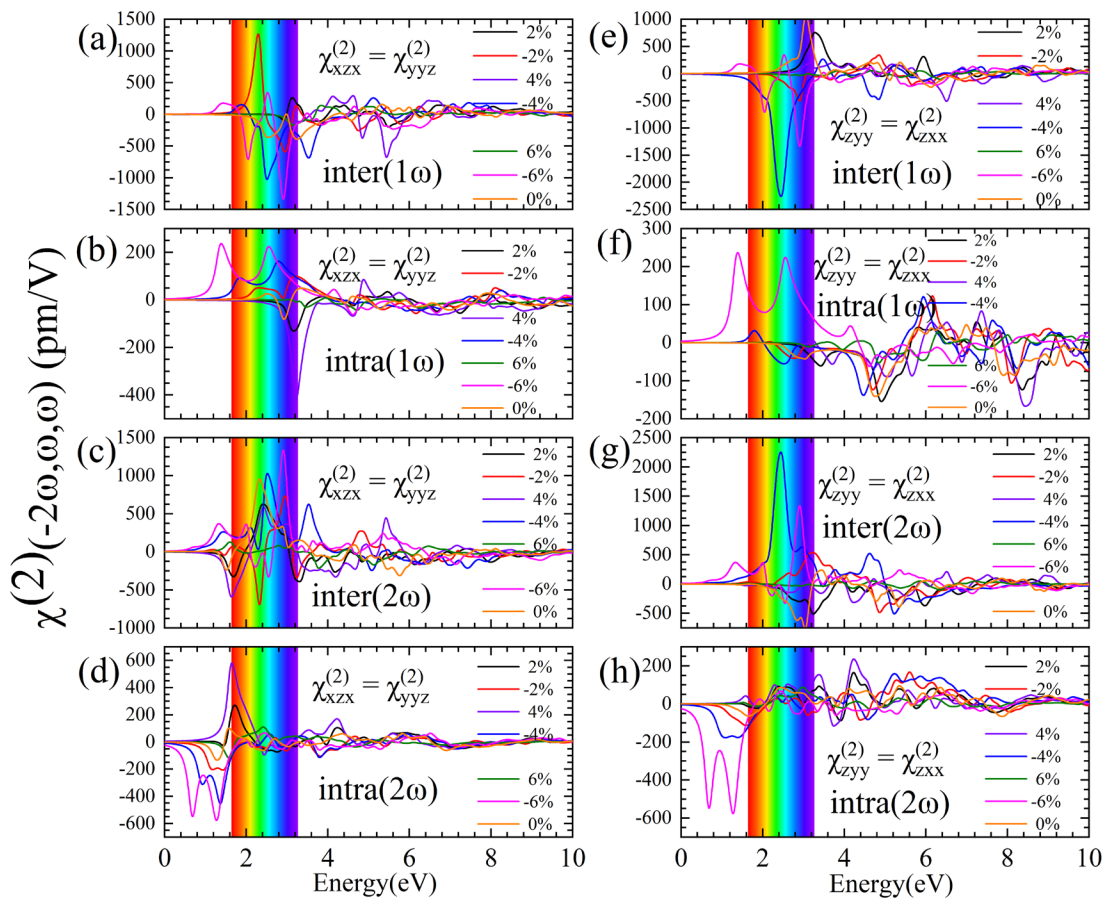


图 12 单光子和双光子带间/带内贡献: (a)-(d)元素 $\chi_{xzx}^{(2)}$ ($\chi_{yyz}^{(2)}$) ; (e)-(h)元素 $\chi_{zyy}^{(2)}$ ($\chi_{zxx}^{(2)}$)

$$(\chi_{zzx}^{(2)})。$$

Fig. 12. Single- and two-photon interband/intraband contributions: (a)-(d) $\chi_{xx}^{(2)}$ ($\chi_{yy}^{(2)}$); (e)-(h) $\chi_{zy}^{(2)}$ ($\chi_{zx}^{(2)}$).

4 结论

本文采用密度泛函理论,系统研究了双轴应变对 Sq-biphenylene 的电子结构、线性光学性质和二阶非线性光学性质的调控。压缩应变 (-2% ~ -6%) 使直接带隙值减小, -8% 时转变为半金属。相比之下,拉伸应变使体系转变为间接带隙半导体,且随应变增大带隙值减小。-6% 压缩应变下吸收显著增强,最大吸收峰约 $2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ 。6% 拉伸应变下,线性光学响应显著削弱。压缩应变使吸收峰发生蓝移,拉伸应变则使其红移。二次谐波极化率计算表明,两个不等价的非零元素具有明显不同的应变响应。 $\chi_{xx}^{(2)}$ 在本征态下最强 (~770 pm/V), 拉伸应变使其发生蓝移, -6% 压缩应变则使其红移且峰值降低。二次谐波极化率 $\chi_{zy}^{(2)}$ 在 -2% 压缩应变下增强至 650 pm/V, -6% 压缩应变下在 0.74 eV 处出现新的强峰 (712 pm/V)。两种元素的非线性系数在 6% 拉伸应变下均显著降低。应变还可以定量地调控有效质量和费米速度的方向依赖关系,并且较大的拉伸应变能定性改变其角分布模式。因此,应变是调控 Sq-biphenylene 电子和光学性质的有效手段,为柔性光电器件、可调非线性光学设备的设计提供了理论指导。

附录 A

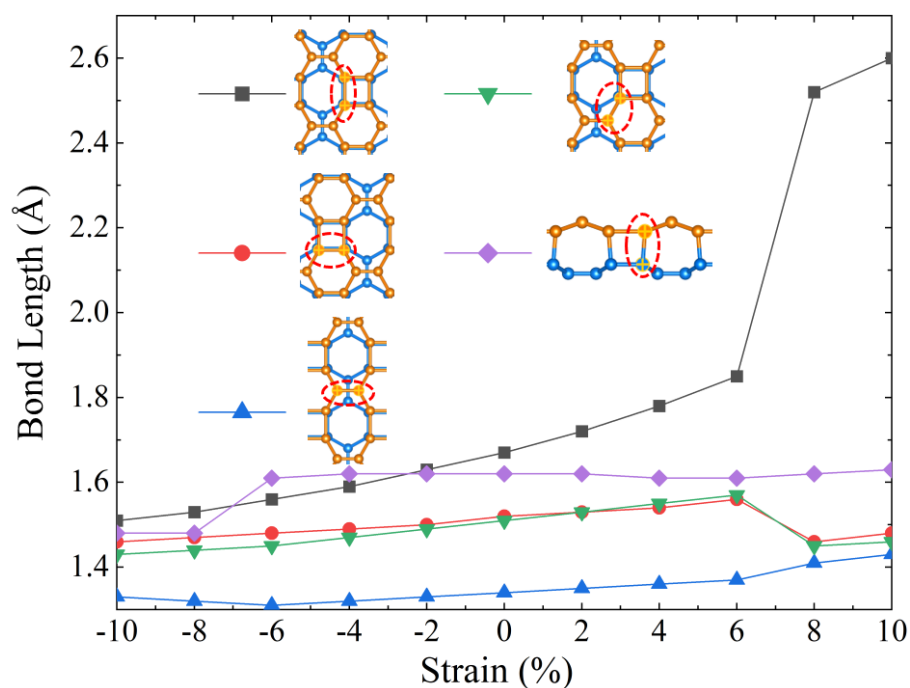


图 A1 不同双轴应变下 Sq-biphenylene 中五种 C-C 键的键长变化。

Fig. A1. Bond-length variations of the five inequivalent C–C bonds in Sq-biphenylene under different biaxial strains.

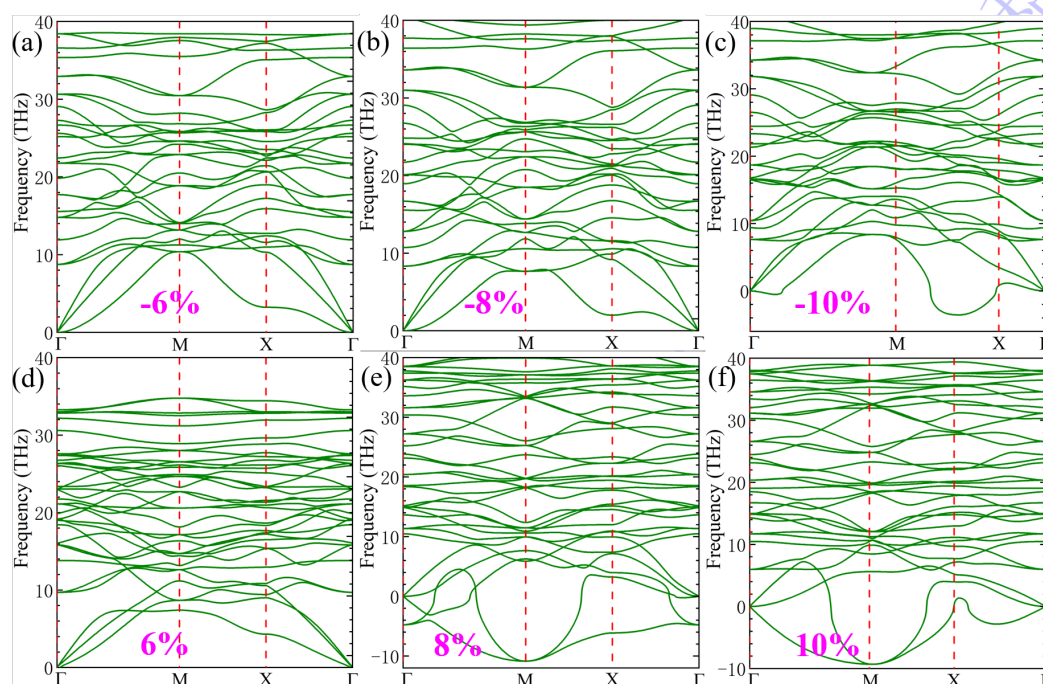


图 A2 Sq-biphenylene 在不同双轴应变下的声子谱。

Fig. A2. Phonon spectra of Sq-biphenylene under different biaxial strains.

参考文献

- [1] Kim K S, Kwon J, Ryu H, Kim C, Kim H, Lee E-K, Lee D, Seo S, Han N M, Suh J M, Kim J, Song M-K, Lee S, Seol M, Kim J 2024 *Nat. Nanotechnol.* **19** 895
- [2] Jiang J, Wu P, Liu Y, Kong J, Peng L-M 2025 *Nat. Rev. Electr. Eng.* **2** 6
- [3] Katiyar A K, Hoang A T, Xu D, Hong J, Kim B J, Ji S, Ahn J-H 2024 *Chem. Rev.* **124** 318
- [4] Huang X, Liu C, Zhou P 2022 *npj 2D Mater. Appl.* **6** 51
- [5] Lebegue S, Eriksson O 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115409
- [6] Xu M, Liang T, Shi M, Chen H 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [7] Shi J Y, Lan Y Z 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 217803 (in Chinese) [施佳好, 蓝尤钊 2018 物理学报 **67** 217803]
- [8] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D-e, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [9] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [10] Fan Q, Yan L, Tripp M W, Krejčí O, Dimosthenous S, Kachel S R, Chen M, Foster A S, Koert U, Liljeroth P, Gottfried J M 2021 *Science* **372** 852
- [11] Zhang Z, Pham H D, Perepichka D F, Khaliullin R Z 2024 *Nat. Commun.* **15** 1953
- [12] Argaman U, Makov G 2023 *npj Comput. Mater.* **9** 211

- [13] Santos E, Lima K, Ribeiro Junior L 2024 *Sci. Rep.* **14** 6202
- [14] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H, Castro Neto A H 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16061
- [15] Jariwala D, Marks T J, Hersam M C 2017 *Nat. Mater.* **16** 170
- [16] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [17] Dutt A, Mohanty A, Gaeta A L, Lipson M 2024 *Nat. Rev. Mater.* **9** 321
- [18] Gu L, Zhou Y 2025 *Appl. Phys. Rev.* **12** 011335
- [19] Chen C, Yang Z, Wang T, Wang Y, Gao K, Wu J, Wang J, Qiu J, Tan D 2024 *Nat. Commun.* **15** 9047
- [20] Pereira V M, Castro Neto A 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 046801
- [21] Guinea F, Katsnelson M I, Geim A 2010 *Nat. Phys.* **6** 30
- [22] Levy N, Burke S A, Meaker K, Panlasigui M, Zettl A, Guinea F, Neto A C, Crommie M F 2010 *Science* **329** 544
- [23] Peelaers H, Van de Walle C G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 241401
- [24] Chen J J, Tian H, Min N, Shen L H 2026 *Acta Phys. Sin.* **75** 140707
(in Chinese) [陈军军, 田辉, 闵楠, 沈龙海 2026 物理学报 **75** 140707]
- [25] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [26] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [27] Cheng M, Zhong S, Huang Y, Chen D, Hou Z 2026 *Langmuir* in press
- [28] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169

- [30] Wang V, Xu N, Liu J-C, Tang G, Geng W-T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [31] Gonze X, Beuken J-M, Caracas R, Detraux F, Fuchs M, Rignanese G-M, Sindic L, Verstraete M, Zerah G, Jollet F, Torrent M, Roy A, Mikami M, Ghosez P, Raty J-Y, Allan D C 2002 *Comput. Mater. Sci.* **25** 478
- [32] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [35] Yang G, Fan J, Gao S-P 2023 *Nanoscale Adv.* **5** 6990
- [36] Fox M 2010 *Optical Properties of Solids* (Oxford: Oxford University Press) pp2-8, 44-46
- [37] Bassani G F, Pastori Parravicini G 1975 *Electronic States and Optical Transitions in Solids* (Oxford: Pergamon Press) pp149-154
- [38] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112
- [39] Shen Y-R 1984 *Principles of Nonlinear Optics* (New York: Wiley) pp13-17
- [40] Sipe J, Shkrebtii A 2000 *Phys. Rev. B* **61** 5337
- [41] Aversa C, Sipe J E 1995 *Phys. Rev. B* **52** 14636
- [42] Hughes J L, Sipe J 1996 *Phys. Rev. B* **53** 10751

Strain Modulation of the Electronic and Optical Properties of Two-Dimensional Carbon Semiconductor Sq- Biphenylene: A First-Principles Study*

Zhong Sheng-Wen¹⁾ Huang Yu-Xiang¹⁾ Li Min^{2)†} Cheng Mei-Juan^{1)†}

1) (College of Science, Jimei University, Xiamen 361021, China)

2) (Chengyi University College, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract

Unlike two-dimensional heterostructures formed through van der Waals interactions, Sq-biphenylene is a two-dimensional carbon material composed of two biphenylene layers rotated by 90° relative to each other and connected through interlayer covalent bonds. In this work, first-principles calculations based on density functional theory are performed to systematically investigate the effects of biaxial strain ranging from -8% to 6% on the electronic structure, carrier transport characteristics, linear optical properties, and second-order nonlinear optical response of Sq-biphenylene. The electronic structures are calculated using VASP, the effective masses and Fermi velocities are analyzed using VASPKIT, and the linear and nonlinear optical properties are obtained using ABINIT with scissors corrections. The results reveal a pronounced and asymmetric strain dependence of the electronic properties. Compressive strain continuously reduces the direct band gap and drives Sq-biphenylene into a semimetallic state at -8% , whereas tensile strain induces a transition from a direct- to an indirect-band-gap semiconductor. The electronic states near the Fermi level are dominated by p orbitals, particularly the p_z orbital, and no pronounced redistribution of orbital contributions is observed within the investigated strain range. The effective masses and Fermi velocities further demonstrate that biaxial strain can continuously tune the magnitude and

anisotropy of carrier transport. The optical response is also strongly modulated by biaxial strain. The maximum absorption coefficient reaches approximately $2 \times 10^8 \text{ m}^{-1}$ under -6% compressive strain, while the linear optical response is significantly suppressed under 6% tensile strain. More importantly, the two inequivalent nonzero components of the second-order susceptibility exhibit distinctly different strain dependences. In particular, one component shows a strong low-energy response under -6% compressive strain, reaching an absolute value of approximately 710 pm/V , while the nonlinear response is strongly suppressed under 6% tensile strain. Decomposition of the second-harmonic-generation response into single- and two-photon interband and intraband contributions indicates that the enhanced nonlinear response is mainly associated with interband transitions, particularly the two-photon interband process. These results establish the correlation between strain-induced electronic-structure evolution and the resulting linear and nonlinear optical responses, demonstrating that biaxial strain engineering provides an effective strategy for simultaneously tuning the electronic, transport, and optical properties of Sq-biphenylene and highlighting its potential for flexible optoelectronic and strain-tunable nonlinear optical devices.

Keywords: Sq-biphenylene; Biaxial strain; Electronic structure; Linear and nonlinear optical properties

PACS: 31.15.E-, 42.65.-k, 71.15.-m, 78.20.Ci

* Project supported by the State Key Development Program for the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12304083).

† Corresponding author. E-mail: meijuan@jmu.edu.cn

† Corresponding author. E-mail: 200651000042@jmu.edu.cn

The first author. E-mail: 202512854029@jmu.edu.cn