

# 二维 SiP<sub>2</sub> 同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究\*

周嘉健<sup>1)</sup> 张宇文<sup>1)</sup> 何朝宇<sup>1)2)</sup> 欧阳滔<sup>1)2)</sup> 李金<sup>1)2)</sup> 唐超<sup>1)2)†</sup>

1) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学, 微纳能源材料与器件湖南省重点实验室, 湘潭 411105)

(2022 年 4 月 29 日收到; 2022 年 7 月 7 日收到修改稿)

本文通过基于群论和图论的晶体结构随机预测方法 (RG<sup>2</sup>), 搜索发现了 3 种新型二维 SiP<sub>2</sub> 同素异构体结构  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>,  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>,  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>, 并采用基于密度泛函理论的第一性原理方法研究了它们的稳定性和电子性质. 结果表明, 3 种新型 SiP<sub>2</sub> 结构在热力学、动力学及机械力学方面均具有良好稳定性. 它们的电子结构具有满足光催化要求的带隙值, 且带隙可通过施加应变进行有效调制. 这使得 3 种新型 SiP<sub>2</sub> 异构体有望应用于纳米级光催化剂的设计与制作. 研究还发现, 3 种新型二维 SiP<sub>2</sub> 同素异构体均具有较好的压电性质, 其中  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub> 和  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 异构体的压电系数大于 h-BN, 且可与 MoS<sub>2</sub> 相比拟. 这些新型结构将有望被应用于制备纳米机电设备以实现微纳尺度的机-电转换和电-机传感与控制.

**关键词:** SiP<sub>2</sub> 同素异构体, 结构预测, 电子性质, 第一性原理

**PACS:** 61.50.Ah, 73.22.-f, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220853

## 1 引言

石墨烯的成功制备<sup>[1,2]</sup>激发了研究者对设计和寻找其他新型二维材料(如过渡金属硫族化合物(TMDs)<sup>[3]</sup>、六方氮化硼(h-BN)<sup>[4]</sup>、硅烯<sup>[5]</sup>、磷烯<sup>[6,7]</sup>)的兴趣. 近年来许多实验和理论研究证实, 相比于三维材料, 许多二维材料具有独特的物理特性和应用前景, 如: 磷烯<sup>[6]</sup>和硅烯<sup>[8]</sup>表现出高载流子迁移率, 六方氮化硼(h-BN)和二硫化钼(MoS<sub>2</sub>)表现出压电性能<sup>[9]</sup>等. 近期, 研究者们对二维 IV-V 族二元化合物的结构性质进行预测和研究, 如具有适合光催化水分解能带结构的 GeP<sub>2</sub><sup>[10]</sup>, GeAs<sup>[11,12]</sup>, SiAs<sup>[13]</sup>和具有超低热导率和高热电效率的 GeAs<sub>2</sub><sup>[14]</sup>等. 研究表明, 这些新型二维结构在光催化及热电

转换材料等领域有着良好的应用前景.

Wadsten<sup>[15]</sup>在早期成功制备并研究了三维 IV-V 族二元化合物的晶体结构, 其中包括属于正交晶系 *Pbam* 空间群的 SiP<sub>2</sub>. 体相 SiP<sub>2</sub> 的整体结构由两层 SiP<sub>2</sub> 原子层组成, 层间通过弱范德瓦耳斯力相互作用. 近期, Matta 等<sup>[16,17]</sup>基于密度泛函理论预测研究了一种与体相 SiP<sub>2</sub> 所对应的二维 SiP<sub>2</sub> 材料的结构、电子及光学性质. 研究表明, 这种二维 SiP<sub>2</sub> 具有类磷烯的斜方晶结构, 其单层由通过 P—P 共价键连接的“原子层”组成, 结构晶格常数为  $a = 3.440 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.000 \text{ \AA}$ , 与体相 SiP<sub>2</sub> 的实验值基本吻合 ( $a = 3.443 \text{ \AA}$ ,  $b = 9.890 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.419 \text{ \AA}$ ). 同时, 这种斜方 SiP<sub>2</sub> 具有 2.25 eV 的直接带隙, 并且其导带底 (CBM) 和价带顶 (VBM) 的位置跨越了水的氧化还原电势范围. 此外, 对光吸收谱的计算表明其具有优异的日光收集能力,

\* 国家自然科学基金面上项目 (批准号: 11974299, 11974300) 和湖南省教育厅重点项目 (批准号: 20A503, 20K127) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: tang\_chao@xtu.edu.cn

这使其有望成为制备新型水分解光催化剂的候选材料. 2020年, Xu等<sup>[17]</sup>进一步研究了二维斜方 SiP<sub>2</sub> 的压电性质, 结果表明二维斜方 SiP<sub>2</sub> 具备较高的压电系数 ( $d_{11} = -11.22$  pm/V), 他们猜测这主要归因于其具有类磷烯的柔性褶皱结构, 这能有效增强它的压电性能. 2021年, Xi等<sup>[18]</sup>基于粒子群算法 (PSO) 预测了一种新型的二维 SiP<sub>2</sub> 同素异构体, 并发现其具有较大的间接带隙 (2.68 eV), 表现出高载流子迁移率 ( $1.07 \times 10^5$  cm<sup>2</sup>/(V·s)) 和很强的 CO<sub>2</sub> 捕获能力. 这些研究表明, Si-P 二元化合物可能存在其他同素异构体构型, 且蕴涵着丰富的物理性质. 通过第一性原理计算方法对潜在的新型 SiP<sub>2</sub> 同素异构体结构进行理论预测, 并研究其电子性质, 将有利于丰富人们对二维 IV-V 族二元化合物结构性质的理解, 促进其实验制备和应用.

本文利用基于群论和图论的晶体结构随机搜索软件 RG<sub>2</sub><sup>[19]</sup>, 从理论上预测获得了 3 种稳定的二维 SiP<sub>2</sub> 同素异构体. 基于密度泛函理论和 Berry 相方法<sup>[20,21]</sup> 的研究表明, 3 种 SiP<sub>2</sub> 同素异构体具有适合于光催化的带隙值, 并表现出良好的压电性能. 为简单起见, 将 3 种新型 SiP<sub>2</sub> 结构分别称为  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>,  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>,  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>, 作为对比, 将前人发现的二维斜方 SiP<sub>2</sub><sup>[16,17]</sup> 表示为 r-SiP<sub>2</sub>.

## 2 计算方法

本文通过基于群论和图论的晶体结构随机搜索方法和软件 RG<sub>2</sub> 进行晶体结构预测. 电子性质的研究则通过基于密度泛函理论 (DFT) 和投影子缀加波 (PAW) 来完成<sup>[22,23]</sup>, 计算在第一性原理计算模拟软件包 (VASP) 中实现<sup>[24,25]</sup>. 采用 Perdew-Burke-Ernzerh(PBE) 泛函的广义梯度近似 (GGA) 进行结构优化<sup>[26]</sup>, 对于范德瓦耳斯相互作用使用 DFT-D3 方法进行修正<sup>[27]</sup>. 基矢展开波函数截断能设置为 500 eV, 力常数及能量收敛标准分别为  $10^{-4}$  eV/Å 和  $10^{-7}$  eV, 布里渊区的  $K$  网格设置为  $7 \times 3 \times 1$ . 为了避免相邻单元在  $z$  方向上的相互作用, 真空层均设置为大于 20 Å.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构预测

通过对前人提出的低能量 SiP<sub>2</sub> 晶体 (r-SiP<sub>2</sub>)<sup>[16]</sup> 进行研究, 得到了其中 Si 原子和 P 原子的成键几

何特征. 在晶胞结构中, Si 原子与邻近 4 个 P 原子成键形成 sp<sup>3</sup> 构型; 而 P 原子则分为两类, 其中一类与周围 3 个 Si 原子成键, 另一类则与周围 1 个 Si 硅原子和 2 个 P 原子成键; 其中的化学键键长约 2.18 Å, 化学键键角约 109°. 以上述几何成键特征为要求, 通过基于群论和图论的晶体结构随机预测方法 (RG<sub>2</sub> 代码) 进行结构预测, 得到了 3 种全新的 SiP<sub>2</sub> 晶体结构. 这 3 种潜在的 SiP<sub>2</sub> 晶体均具有与 r-SiP<sub>2</sub> 同样的非中心对称 C<sub>2v</sub> 正交构型, 结构中 Si, P 原子成键特征与 r-SiP<sub>2</sub> 一致, 其基本单元由 1 个 Si 原子与 4 个邻近的 P 原子键合形成, 两个相邻的基本单元通过 Si—P 键和 P—P 键结合形成五元环, 相邻的五元环之间由 P 原子连接, 并沿  $y$  轴方向延伸成五元环链, 该环链沿  $x$  轴交错通过 Si—P 键和 P—P 键连接堆叠形成周期结构. 图 1 给出了优化后的 3 种 SiP<sub>2</sub> 同素异构体原子结构模型, 表 1 给出了优化后的晶格常数.

表 1 优化后的 3 种 SiP<sub>2</sub> 同素异构体及 r-SiP<sub>2</sub><sup>[16]</sup> 结构晶格常数、形成能 ( $E_b$ ) 和带隙值 ( $E_g$ )

Table 1. Optimized lattice parameters, binding energy ( $E_b$ ), and band gap values ( $E_g$ ) of three SiP<sub>2</sub> allotropes and r-SiP<sub>2</sub><sup>[16]</sup> structures.

System	$A/\text{Å}$	$b/\text{Å}$	$E_b/\text{eV}$	$E_g^{\text{PBE}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{HSE}}/\text{eV}$	$E_g^{\text{GW}}/\text{eV}$
$\alpha$ -SiP <sub>2</sub>	6.13	13.89	-5.38	1.44	2.17	2.62
$\beta$ -SiP <sub>2</sub>	6.09	13.73	-5.43	1.84	2.61	2.99
$\gamma$ -SiP <sub>2</sub>	12.11	13.95	-5.45	1.78	2.55	3.00
r-SiP <sub>2</sub>	10.00	3.44	-5.47	1.47	2.25	2.63

### 3.2 稳定性评估

为了研究这 3 种结构的稳定性, 计算了它们的结合能, 并与 r-SiP<sub>2</sub> 的结合能进行对比. 结合能定义为

$$E_b = \frac{E - mE_M - nE_N}{m + n}, \quad (1)$$

式中,  $E$  为晶胞的总能量,  $E_M$  ( $E_N$ ) 为一个孤立的 M(N) 原子的能量, 而  $m$  和  $n$  分别表示一个晶胞中 M 和 N 原子的数量. 计算所获得的 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体结构的结合能如表 1 所示. 从表 1 可以看出, 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体均具有负的结合能, 其中  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>,  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub> 的结合能与 r-SiP<sub>2</sub> 差别很小, 这说明  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub> 两种异构体与 r-SiP<sub>2</sub> 具有相似的能量稳定性. 为了进一步评估 3 种异构体的稳定性, 我们基于第一性原理, 利用小位移方法计算了上述 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体的晶格振动谱, 计算结果如图 2 所示.

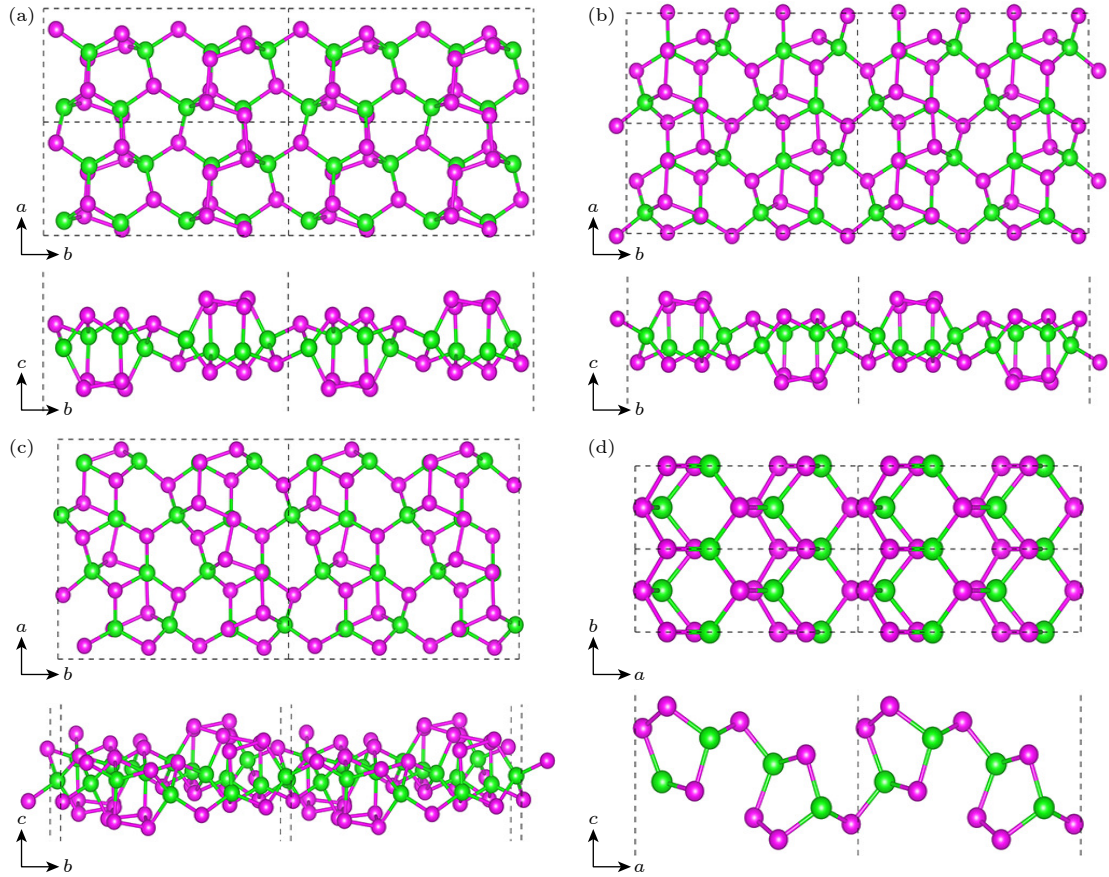


图 1 3 种 SiP<sub>2</sub> 同素异构体及 r-SiP<sub>2</sub> 结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图) (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>; (d) r-SiP<sub>2</sub><sup>[14]</sup>, 红色和绿色分别代表 P 和 Si 原子

Fig. 1. Top view and side view of three SiP<sub>2</sub> allotropes and r-SiP<sub>2</sub> structure: (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>; (d) r-SiP<sub>2</sub><sup>[14]</sup>. Red and green balls represent P and Si atoms, respectively.

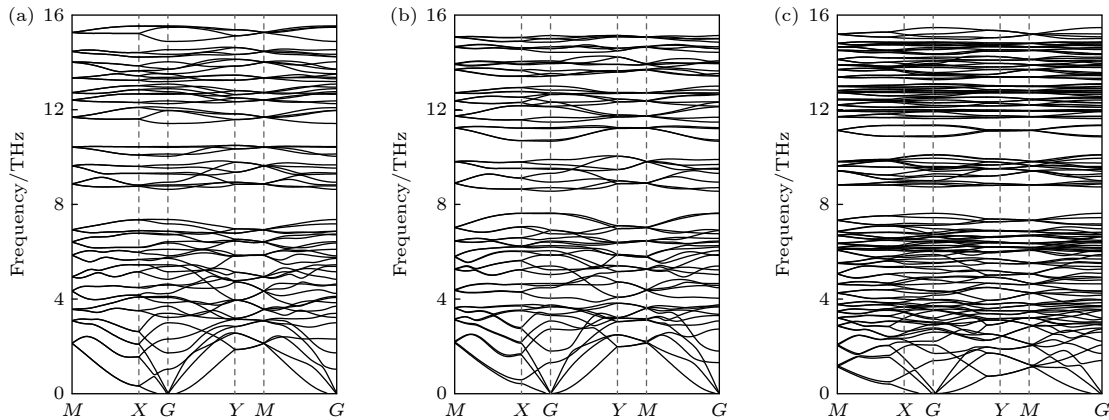


图 2 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体声子谱 (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>

Fig. 2. Phonon dispersion of three SiP<sub>2</sub> isomers: (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>.

可以看到, 在所有波矢上声子都没有出现虚频, 这表明 3 种结构都具有较好的动力学稳定性, 能抵抗环境中的热扰动所引起的小振动而稳定存在。

### 3.3 电子性质

本文通过 PBE, HSE06 和 GW 方法<sup>[28]</sup> 研究

了 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体的电子能带结构, 结果如图 3 和表 1 所示. 可以看到通过 HSE 方法计算, 3 种异构体分别具有 2.17 eV, 2.61 eV 和 2.55 eV 的带隙, 均属于间接带隙半导体. 它们的带隙值均满足光催化剂半导体材料所应具备的要求 (1.23—3.00 eV<sup>[29]</sup>), 此外, 通过 GW 方法计算得到 3 种异

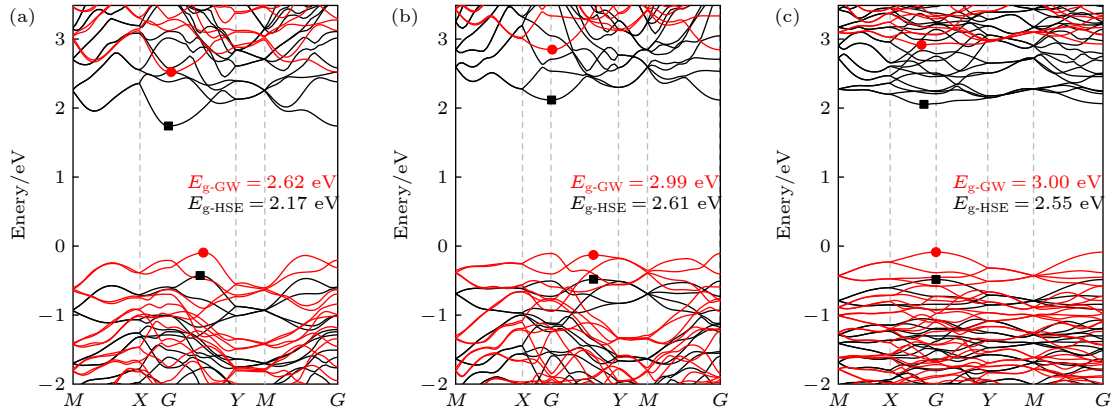


图 3 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体电子能带结构 (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>, 其中红线和黑线分别为 GW 和 HSE 的计算结果

Fig. 3. Electronic band structures of three SiP<sub>2</sub> isomers: (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>. The red and black lines are the calculation results of GW and HSE, respectively.

构体的带隙值分别为 2.62 eV, 2.99 eV 和 3.00 eV, 仍满足合理的光催化剂所应具备的要求; 且  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub> 的带隙值小于被广泛研究的二氧化钛光催化剂 (3.2 eV) 以及石墨碳氮化物 (2.7 eV) 的带隙值;  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub> 的带隙值则小于二氧化钛光催化剂 (3.2 eV). 这说明相比于二氧化钛光催化剂, 3 种新型异构体能够在更广的波长范围内吸收可见光, 有望展现出更好的光吸收能力. 这表明 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体有可能成为良好的光催化材料, 被应用于纳米级光催化剂的设计与制作.

为了进一步分析 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体的光催化水分解性能, 通过 GW 方法研究了它们的电子能带的带边位置, 并将其与水分解的标准氧化还原电势进行了对比. 如图 4 所示, 可以看到 3 种新型 SiP<sub>2</sub>

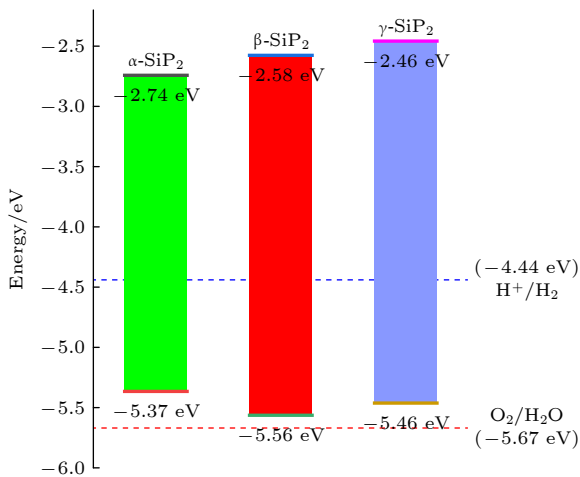


图 4 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体的带边位置, 其中虚线为用于水分解的标准氧化还原电势.

Fig. 4. Band edge positions of three SiP<sub>2</sub> isomers, the dashed line is the standard redox potential for water splitting.

结构的 CBM 位置都位于水分解的还原电位之上, 并且和水分解的还原电位之间有着足够的电势差来驱动水分解的析氢反应. 3 种新型 SiP<sub>2</sub> 结构的 VBM 位置都接近水的氧化电位, 不过仍位于水分解的氧化电位之上. 这说明, 3 种新型异构体结构通过析氢反应分解水的能力有限.

### 3.4 能带调制

施加应变已被证明是调节二维半导体材料电子性能的重要方法<sup>[30]</sup>. 在实验上, 人们可以通过三点或四点弯曲材料以施加单轴应变<sup>[31,32]</sup>. 为了研究单轴应变对材料能带结构的影响, 使用 PBE 方法探究了施加应变后 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体电子能带结构的变化. 如图 5 所示, 可以看到在施加的拉伸或压缩应变小于 2% 时, 3 种异构体的带隙值仅出现微弱的减小甚至出现增大; 但在施加的拉伸或压缩应变大于 2% 时, 3 种异构体的带隙值则均呈现出线性减小的趋势. 计算结果表明施加较大应变可以有效地调制 3 种新型 SiP<sub>2</sub> 结构的带隙使其减小, 这种带隙减小有利于进一步提高材料的光吸收能力. 研究还发现 (如图 6 所示), 在沿  $x$  轴方向施加 3% 的压缩应变时,  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub> 的带隙结构由间接带隙转变为直接带隙; 在  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 和  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub> 中我们同样可以观察到这种转变, 它们分别出现在沿  $x$  轴施加 1% 的压缩应变和 2% 的拉伸应变时. 这种间接-直接的带隙转变可能会使 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体表现出更高的光吸收系数并更有利于光催化过程中光子的跃迁和光电转换. 通过这种方式, 也可以调制出适用于其他领域的结构带隙值.

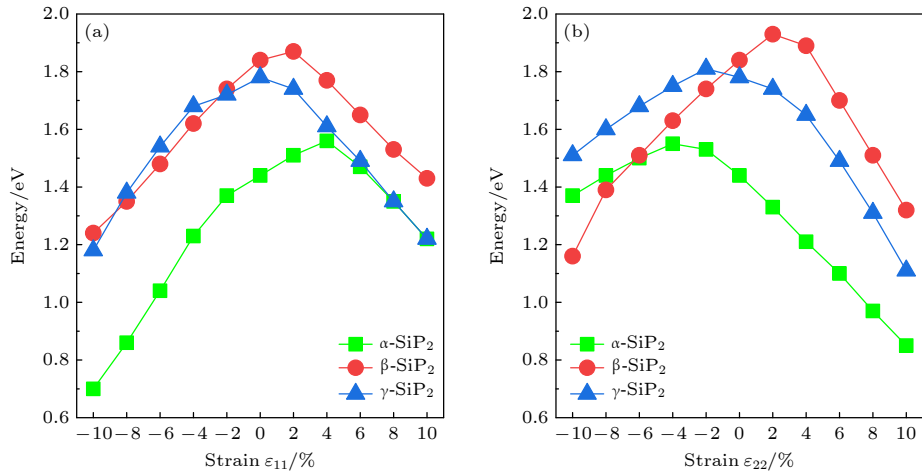


图 5 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体施加应变后电子带隙的变化, 其中  $x$  轴正值表示拉伸应变, 负值表示压缩应变

Fig. 5. Changes in the electronic band gaps of three SiP<sub>2</sub> isomers after applying straining, where positive values along the  $x$ -axis represent tensile strain and negative values represent compressive strain.

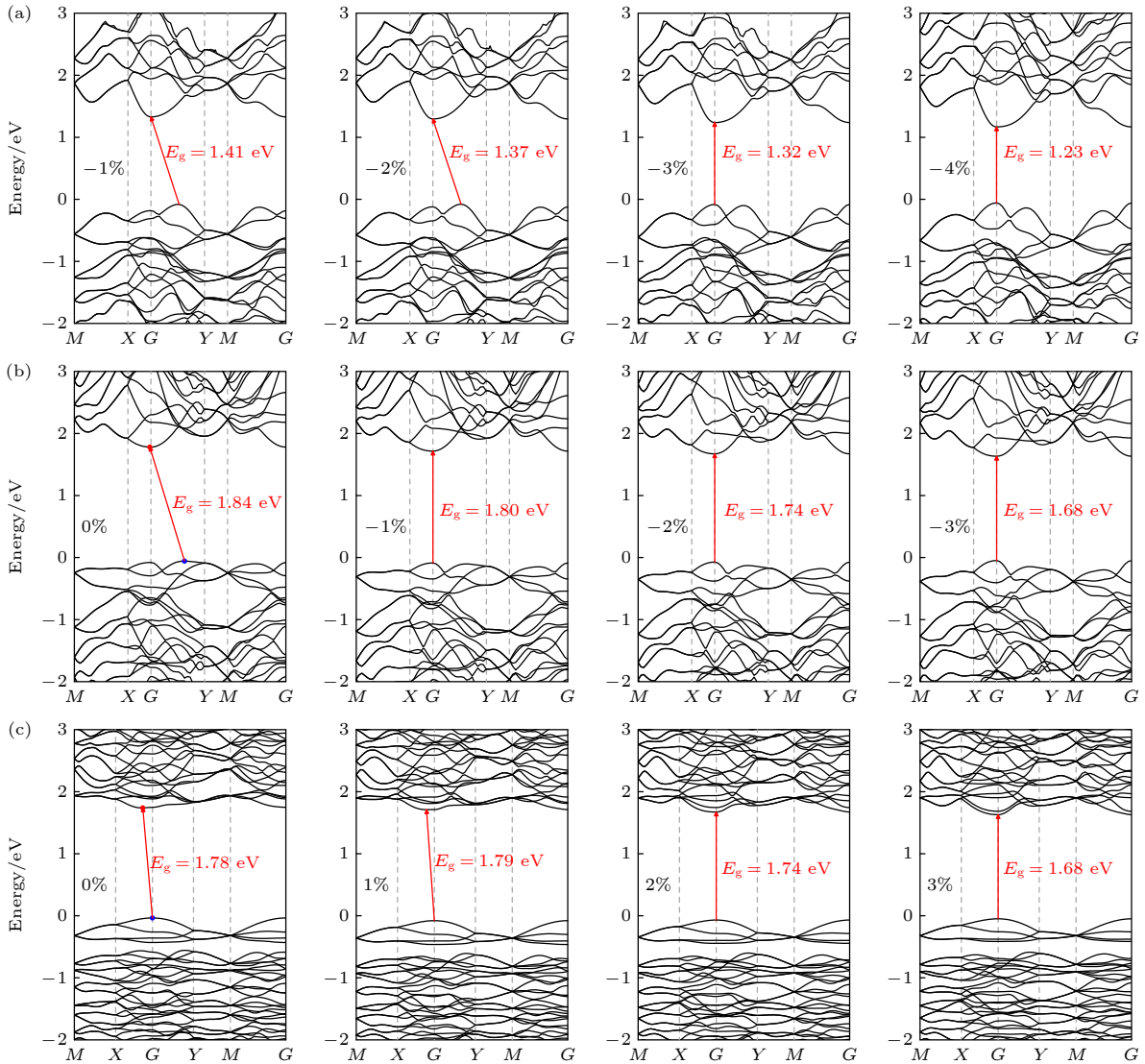


图 6 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体沿  $x$  轴方向施加应变后间接-直接带隙转变过程 (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>

Fig. 6. Indirect-irect band gap transition processes of three SiP<sub>2</sub> isomers after applying strain along the  $x$ -axis: (a)  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>; (b)  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>; (c)  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>.

### 3.5 压电性质

此外, 本文还研究了 3 种 SiP<sub>2</sub> 同素异构体的压电效应, 通过结合 Berry 相方法<sup>[19,20]</sup> 计算了 3 种新型结构的压电系数. 面内弹性常数可通过以下公式得到:

$$C_{11} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11}^2}, \quad C_{22} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{22}^2},$$

$$C_{12} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11} \partial \varepsilon_{22}}, \quad (2)$$

其中  $A_0$  为零应变下晶胞面积,  $U$  为晶胞总能,  $\varepsilon_{ij}$  为应变张量. 压电应变系数  $e_{ijk}$  和压电应力系数  $d_{ijk}$  为三阶张量, 可通过以下公式得到:

$$e_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}}, \quad (3)$$

$$d_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}, \quad (4)$$

式中  $P_i$  为极化张量,  $\varepsilon_{jk}$  为应变张量,  $\sigma_{jk}$  为应力张量.

由于结构对称性特点<sup>[28,33–35]</sup>, 3 种异构体独立的压电应力系数仅有  $d_{11}$  和  $d_{12}$ , 可表述为

$$d_{11} = \frac{e_{11}C_{22} - e_{12}C_{12}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \quad (5)$$

$$d_{12} = \frac{e_{12}C_{11} - e_{11}C_{12}}{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}, \quad (6)$$

式中  $C_{ij}$  为晶体弹性系数,  $e_{ij}$  为晶体压电应变系数.

本文通过分别沿  $x$  轴和  $y$  轴方向对正交晶胞施加不同大小的应变来计算 SiP<sub>2</sub> 结构的极化变化; 采用松弛离子的方式进行计算<sup>[9]</sup>, 即在极化计算之前, 所有原子的位置在每个应变下都进行完全弛豫.  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  和  $\varepsilon_{12}$  的范围为  $-0.008$ — $0.008$ , 步长为  $0.004$ . 计算的结果如图 7 和表 2 所示. 可以看到, 3 种异构体的弹性常数均满足 Born-Huang 准则<sup>[36]</sup>:  $C_{11} \times C_{22} - C_{12}^2 > 0$ , 这表明它们在机械力学上可以稳定存在. 计算还发现, 虽然与 r-SiP<sub>2</sub> 的压电系数 ( $d_{11} = -11.22$  pm/V)<sup>[17]</sup> 相比,  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>,  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 结构的压电应变系数  $d_{11}$  (分别为  $-1.71$  和  $-1.13$  pm/V) 小 1 个数量级, 但  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub> 和  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> 结构的压电应变系数  $d_{11}$  仍大于 h-BN ( $d_{11} = 0.60$  pm/V)<sup>[9]</sup>. 值得注意的是, 计算得到的结构压电系数  $d_{11}$  均为负值,

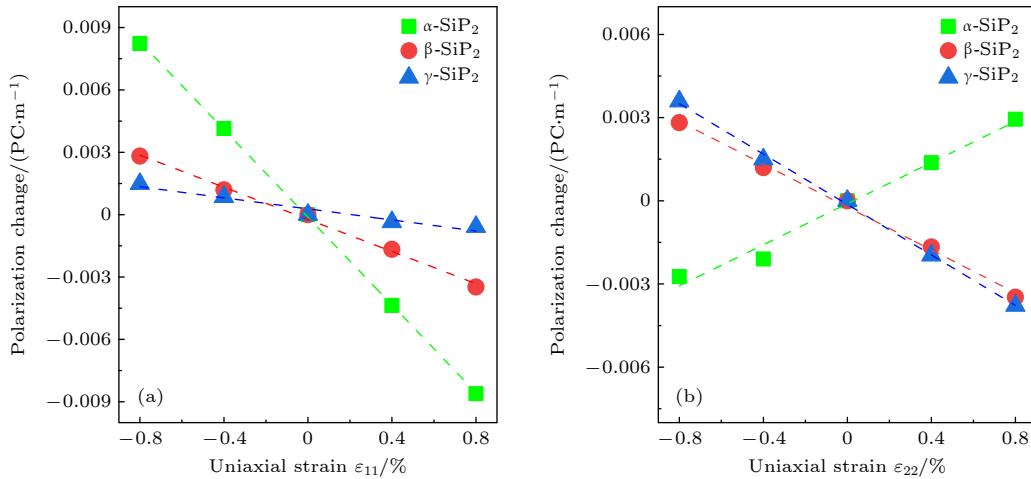


图 7 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体施加单轴应变后沿  $x$  轴晶胞极化矢量变化

Fig. 7. Changes in the polarization vector of the unit cell along the  $x$ -axis for three SiP<sub>2</sub> isomers after applying uniaxial strain.

表 2 3 种 SiP<sub>2</sub> 异构体的弹性常数  $C_{ij}$  (N/m) 及压电系数  $e_{ij}$  ( $10^{-10}$  C/m) 和  $d_{ij}$  (pm/V)

Table 2. Calculated elastic coefficients  $C_{ij}$  (N/m) and piezoelectric coefficients  $e_{ij}$  ( $10^{-10}$  C/m) and  $d_{ij}$  (pm/V) of three SiP<sub>2</sub> allotropes.

System	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{12}$	$e_{11}$	$e_{12}$	$d_{11}$	$d_{12}$
$\alpha$ -SiP <sub>2</sub>	69.69	65.74	14.79	-1.05	0.37	-1.71	0.95
$\beta$ -SiP <sub>2</sub>	78.36	65.43	19.10	-0.94	-0.38	-1.13	-0.26
$\gamma$ -SiP <sub>2</sub>	77.65	59.97	18.04	-0.13	-0.46	-0.01	-0.77
r-SiP <sub>2</sub> <sup>[17]</sup>	17.94	121.77	8.66	-1.93	0.17	-11.22	0.93
h-BN <sup>[9]</sup>	291	291	62	1.38	1.38	0.60	0.60
MoS <sub>2</sub> <sup>[9]</sup>	130	130	32	3.64	3.64	3.73	3.73

这表明这些新型结构将在外加电场的方向上产生收缩, 这种反常的压电响应已被研究证明是由于正的微观原子弛豫时产生的内部应变项不足以补偿的内部原子坐标固定时的错位离子项而引起的一种压电现象<sup>[37]</sup>. 这表明新型二维  $\alpha$  相和  $\beta$  相  $\text{SiP}_2$  结构在设计纳米级机电设备方面将具有潜在的应用前景.

## 4 总 结

本文通过使用基于群论与图论的晶体结构随机搜索软件  $\text{RG}^2$  预测了 3 种新型二维  $\text{SiP}_2$  同素异构体结构  $\alpha$ - $\text{SiP}_2$ ,  $\beta$ - $\text{SiP}_2$  和  $\gamma$ - $\text{SiP}_2$ . 研究发现, 3 种新型  $\text{SiP}_2$  结构在热力学, 动力学及机械力学方面均具有稳定性. 它们具有适中的带隙值, 并且带隙可以通过施加应变进行有效调制. 这满足光催化的要求, 使 3 种新型  $\text{SiP}_2$  异构体结构能被应用于纳米级光催化剂的设计与制作. 此外, 计算表明  $\alpha$ - $\text{SiP}_2$  和  $\beta$ - $\text{SiP}_2$  异构体表现出大于 h-BN, 可与  $\text{MoS}_2$  相比拟的压电系数, 这将使它们在设计纳米级机电设备方面也具有潜在的应用前景.

## 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] Zhang Y B, Tan Y W, Stormer H L, Kim P 2005 *Nature* **438** 201
- [3] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [4] Topsakal M, Aktuerk E, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. B* **79** 115442
- [5] Cahangirov S, Topsakal M, Akturk E, Sahin H, Ciraci S 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 236804
- [6] Li L, Yu Y, Ye G, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen, Xian H, Zhang Y B 2014 *Nature Nanotechnology* **9** 372
- [7] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [8] Li T, Eugenio C, Daniele C, Carlo G, Marco F, Madan D, Alessandro M, Deji A 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 227
- [9] Duerloo K-A N, Ong M T, Reed E J 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2871
- [10] Fazel S, Jae R H, Hong S K 2017 *J. Mater. Chem. A* **5** 22146
- [11] Guo J, Liu Y, Ma Y, Zhu E B, Lee S, Lu Z X, Zhao Z P, Xu C H, Lee S J, Wu H, Kovnir K, Huang Y, Duan X F 2018 *Adv. Mater.* **30** e1705934
- [12] Yang S X, Yang Y H, Wu M H, Hu C G, Shen W F, Gong Y J, Huang L, Jiang C H, Zhang Y Z, Ajayan P M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1707379
- [13] Zhou L Q, Guo Y, Zhao J J 2018 *Physica E Low Dimens. Syst. Nanostruct.* **95** 149
- [14] Li L, Gong P L, Sheng D P, Wang S A, Wang W K, Zhu X D, Shi X Q, Wang F K, Han W, Yang S J, Liu K L, Li H Q, Zhai T Y 2018 *Adv. Mater.* **30** e1804541
- [15] Wadsten T 1967 *Acts Chem. Scand.* **21** 1374
- [16] Matta S K, Zhang C, Jiao Y, O, Mullane A, Du A 2018 *Nanoscale* **10** 6369
- [17] Xu Y, Li Z, He C, Li J, Ouyang T, Zhang C, Tang C, Zhong J 2020 *Appl. Phys. Lett.* **116** 023103
- [18] Xi F, Yang H Y, Ling F, He C Z, Hou J R, Guo J Y, Li L M 2021 *Chin. Chem. Lett.* **32** 1089
- [19] Shi X Z, He C Y, Pickard C J, Tang C, Zhong J X 2018 *Phys. Rev. B* **97** 014104
- [20] King-Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [21] Vanderbilt D 2000 *J. Phys. Chem. Solids* **61** 147
- [22] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [27] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [28] Gomes L C, Carvalho A, Neto A H C 2015 *Phys. Rev. B* **92** 214103
- [29] Ni M, Leung M K H, Leung D Y C, Sumathy K 2006 *Renew. Sust. Energ. Rev.* **11** 401
- [30] Roldan R, Castellanos-Gomez A, Cappelluti E, Guinea F 2015 *J. Phys. Condens. Matter* **27** 313201
- [31] Zhu C R, Wang G, Liu B L, Marie X, Qiao X F, Zhang X, Wu X X, Fan H, Tan P H, Amand T, Urbaszek B 2013 *Phys. Rev. B* **88** 121301
- [32] Conley H J, Wang B, Ziegler J I, Haglund R F Jr, Pantelides S T, Bolotin K I 2013 *Nano Lett.* **13** 3626
- [33] Fei R, Li W, Li J, Yang L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 173104
- [34] Blonsky M N, Zhuang H L, Singh A K, Hennig R G 2015 *ACS Nano* **9** 9885
- [35] Sevik C, Çakır D, Gülsiren O, Peeters F M 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 13948
- [36] Michel K H, Verberck B 2009 *Phys. Rev. B* **80** 224301
- [37] Liu S, Cohen R 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 207601

# First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP<sub>2</sub> allotropes\*

Zhou Jia-Jian<sup>1)</sup> Zhang Yu-Wen<sup>1)</sup> He Chao-Yu<sup>1)2)</sup> Ouyang Tao<sup>1)2)</sup>  
Li Jin<sup>1)2)</sup> Tang Chao<sup>1)2)</sup>†

1) (*School of Physics and Optoelectronics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

2) (*Hunan Key Laboratory for Micro-Nano Energy Materials and Device, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China*)

( Received 29 April 2022; revised manuscript received 7 July 2022 )

## Abstract

Since the successful preparation of single-layer graphene in 2004, the two-dimensional (2D) materials have received widespread attention. Driven by this research upsurge, many kinds of 2D compound materials with different properties have been discovered one after another, and some of these 2D materials have a variety of allotropes, showing more abundant properties. Our computational studies focus on searching for new stable 2D SiP<sub>2</sub> allotropes, and studying their binding energy, phonon dispersions, electronic band structures, strain-dependent bandgap modulation behaviors, piezoelectric properties, etc. In this paper, three novel 2D SiP<sub>2</sub> allotrope structures, i.e.  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub>,  $\beta$ -SiP<sub>2</sub>, and  $\gamma$ -SiP<sub>2</sub>, are found by the random prediction method of crystal structure based on group theory and graph theory (RG<sup>2</sup>). Their stabilities and electronic properties are investigated by using the first-principles method based on the density functional theory. The results show that the three novel SiP<sub>2</sub> structures are stable thermodynamically, dynamically and mechanically. Using the GW calculations, three novel SiP<sub>2</sub> structures possess indirect band gaps of 2.62, 2.99 and 3.00 eV, respectively. Their band gaps are feasible to modulate effectively by applying strain. The band gaps of the three novel SiP<sub>2</sub> isomers are reduced significantly when subjected to a large strain used, and the three novel SiP<sub>2</sub> isomers exhibit indirect-to-direct bandgap transitions when experienced by a certain strain along the x-axis direction. These properties make them potential materials that are suitable for serving as nanoscale photocatalysts. Moreover, three SiP<sub>2</sub> isomers have non-centrosymmetric crystal structures, which enable them to exhibit their piezoelectricities. Therefore, we study their piezoelectric properties by combining the Berry phase theory. Our studies show that three novel 2D SiP<sub>2</sub> allotropes have good piezoelectric properties. The piezoelectric coefficient of the  $\alpha$ -SiP<sub>2</sub> isomer and the  $\beta$ -SiP<sub>2</sub> isomer are both larger than that of h-BN, and they are comparable to the counterpart of MoS<sub>2</sub>. These novel structures promise to be used to fabricate nano-electromechanical devices for micro- and nano-scaled electromechanical conversion and electromechanical sensing and controlling.

**Keywords:** SiP<sub>2</sub> allotropes, structural prediction, electronic properties, first principles

**PACS:** 61.50.Ah, 73.22.-f, 63.20.dk

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220853

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11974299, 11974300) and the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant Nos. 20A503, 20K127).

† Corresponding author. E-mail: [tang\\_chao@xtu.edu.cn](mailto:tang_chao@xtu.edu.cn)

## 二维SiP<sub>2</sub>同素异构体结构预测及其电子性质的第一性原理研究

周嘉健 张宇文 何朝宇 欧阳滔 李金 唐超

### First-principles study of structure prediction and electronic properties of two-dimensional SiP<sub>2</sub> allotropes

Zhou Jia-Jian Zhang Yu-Wen He Chao-Yu Ouyang Tao Li Jin Tang Chao

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 236101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220853

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220853>

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

---

### 您可能感兴趣的其他文章

#### Articles you may be interested in

#### 应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

First-principles study of five isomers of two-dimensional GeSe under in-plane strain

物理学报. 2019, 68(11): 113103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

#### 第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO<sub>2</sub>正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

#### 单原子Pt吸附于不同原子暴露终端BiOBr{001}面的第一性原理研究

First-principles study of single-atom Pt adsorption on BiOBr{001} surface with different atomic exposure terminations

物理学报. 2021, 70(8): 087101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201572>

#### 二维Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb<sub>2</sub>SiTe<sub>4</sub>-based materials

物理学报. 2020, 69(19): 197102 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

#### CuBiI三元化合物晶体结构预测及光电性能第一性原理研究

Structure prediction of CuBiI ternary compound and first-principles study of photoelectric properties

物理学报. 2021, 70(20): 207305 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210145>

#### Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>弹性、电子和光学性质的第一性原理研究

First-principles investigation on elastic, electronic, and optical properties of Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>

物理学报. 2019, 68(20): 207301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190664>