

## 褶皱状单层 GeSe 各向异性的能带漏斗效应\*

刘俊杰 左慧玲 谭鑫 董健生†

(吉首大学物理与机电工程学院, 吉首 416000)

(2024 年 8 月 19 日收到; 2024 年 9 月 8 日收到修改稿)

褶皱结构引起的周期性连续变化应变为调控二维材料电子和光电性质提供了重要手段. 然而, 关于褶皱状二维材料的形成机理及其对相关物性的调控研究仍缺乏理解. 本文基于原子键弛豫理论和连续介质力学方法, 系统研究了褶皱状单层 GeSe 能带结构随波长和位置的变化规律. 结果表明, 由于各向异性的力学性质和褶皱引起的周期性连续变化应变, 褶皱状单层 GeSe 表现出各向异性的能带漏斗效应, 激子会定向聚集在褶皱的谷区域, 且聚集能力随着波长的减小而增强. 此外, 当波长减小至 106 nm, 锯齿型褶皱状单层 GeSe 的能带漏斗消失, 而扶手椅型褶皱状单层 GeSe 的能带漏斗依然得以保持. 这些结果为褶皱状单层 GeSe 在激子输运中的应用提供了理论基础, 并为设计高性能基于二维材料的光电器件提供了新策略.

**关键词:** GeSe, 褶皱结构, 能带漏斗效应, 原子键弛豫理论

**PACS:** 68.65.-k, 77.80.bn, 71.20.-b, 73.43.Cd

**DOI:** 10.7498/aps.73.20241155

**CSTR:** 32037.14.aps.73.20241155

## 1 引言

自石墨烯成功剥离以来<sup>[1]</sup>, 关于原子级厚度二维材料在纳米电子和光电器件领域的应用研究一直是凝聚态物理和材料科学的研究热点之一. 然而, 石墨烯的半金属性限制了其在半导体器件中的应用, 也激起了探寻类石墨烯半导体材料的研究热潮. 随着实验技术和理论水平的不断提升, 一系列二维半导体材料被成功制备, 包括过渡金属硫化物 (TMDs)<sup>[2]</sup>、黑磷 (BP)<sup>[3]</sup> 和二维 IV-VI 硫族半导体材料<sup>[4,5]</sup> 等. 相较于低载流子迁移率的 TMDs 和在自然环境中不稳定的 BP, 二维 IV-VI 硫族半导体材料集成了各类二维材料的优异性质, 如可见光范围的带隙<sup>[5,6]</sup>、高载流子迁移率<sup>[7]</sup> 以及各向异性的机械性能<sup>[8,9]</sup> 等, 使其在太阳能电池<sup>[10]</sup>、传感器<sup>[11]</sup> 和场效应晶体管<sup>[12]</sup> 等领域展现了巨大的应用潜力.

此外, 为了满足实际器件对材料相关物性的需求, 有效调控二维材料的电子和光电性质变得至关重要.

应变工程可以通过连续可调、可逆和非破坏性的途径调控二维材料的电子和光电性质<sup>[13-15]</sup>. 当施加单轴或双轴应变时, 二维材料的带隙会产生明显改变, 且表现出对应变的高灵敏性<sup>[16-18]</sup>. 值得注意的是, 施加周期性连续变化应变可以在半导体材料中产生连续可调的带隙, 从而实现激子的定向汇聚, 这就是能带漏斗<sup>[19-21]</sup>. 实验和第一性原理计算已经证实通过连续变化应变可以在二维材料中实现能带漏斗效应, 并有效调控激子的转移<sup>[22-28]</sup>. 例如, Jose 等<sup>[21]</sup> 利用第一性原理计算了在单层 BP 中施加局部应变时的能带结构, 发现在连续变化应变作用下可以形成能带漏斗, 并实现激子的定向聚集. Lee 等<sup>[25]</sup> 通过褶皱引起周期性连续变化应变, 证实了褶皱状 WS<sub>2</sub> 形成了能带漏斗. 此外, 利用褶

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12364007)、湖南省研究生科研创新项目 (批准号: CX20240945)、湖南省大学生创新创业训练项目 (批准号: S202310531036) 和国家级大学生创新创业训练项目 (批准号: S202410531045) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: jsdong@jsu.edu.cn

皱状石墨烯中的声子折叠散射可以实现对热敏电阻的有效调控<sup>[29]</sup>. 因此, 形成褶皱结构可以显著提升基于二维材料电子和光电器件的性能<sup>[19,25,28]</sup>, 也为设计具有优异性能的柔性器件提供了重要手段.

虽然已经有部分实验和理论研究了连续变化应变对二维半导体材料能带结构及其光电性质的影响, 但是关于褶皱状二维材料带隙和激子转移的调控研究仍缺乏理解. 此外, 褶皱状二维材料能带漏斗效应随波长的演化及其开关条件的研究尚不清楚. 因此, 本文基于原子键弛豫理论<sup>[30-32]</sup>和连续介质力学方法, 研究了褶皱引起的周期性连续变化应变对单层 GeSe 带隙和带边的影响, 探索实现能带漏斗效应的条件及其对激子转移的影响, 并从原子尺度阐明了其中的物理机制.

## 2 理论模型

考虑单层 GeSe 和柔性衬底组成的系统, 假设柔性衬底的厚度远大于单层 GeSe, 且 GeSe 粘附在衬底上不会脱落. 对柔性衬底施加压缩应变时, 当应变超过临界值, 在衬底表面会形成褶皱, 如图 1 所示. 形成褶皱的临界应变为<sup>[33-35]</sup>

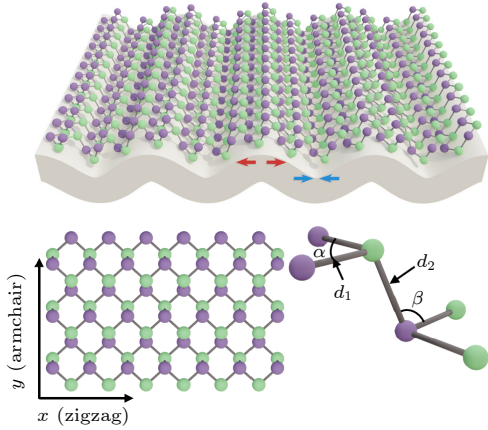


图 1 褶皱状单层 GeSe/衬底结构示意图以及单层 GeSe 的俯视图和侧视图

Fig. 1. Schematic illustration of wrinkled monolayer GeSe/substrate as well as the top and side views of monolayer GeSe.

$\varepsilon_c = \frac{1}{4} \left[ \frac{3(1-\nu_f^2)E_s}{(1-\nu_s^2)E_f} \right]^{2/3}$ , 其中  $E_s$  和  $E_f$  分别是衬底和单层 GeSe 的杨氏模量,  $\nu_s$  和  $\nu_f$  分别为衬底和单层 GeSe 的泊松比. 在临界应变下, 对应的褶皱波长和振幅分别为  $\lambda_0 = 2\pi h \left[ \frac{(1-\nu_s^2)E_f}{3(1-\nu_f^2)E_s} \right]^{1/3}$  和  $A_0 = h\sqrt{(\varepsilon_s - \varepsilon_c)/\varepsilon_c}$ , 其中  $h$  和  $\varepsilon_s$  分别是单层 GeSe 的厚度和施加在衬底上的压缩应变. 假设褶皱呈正弦形式变化, 因此可以表示为

$$w = A \sin((2\pi/\lambda)x), \quad (1)$$

式中  $A$  和  $\lambda$  分别代表褶皱的振幅和波长,  $x$  代表沿褶皱方向变化的横坐标. 当衬底的压缩应变进一步增强, 波长减小, 振幅会增大. 褶皱振幅和波长之间的关系遵循以下关系:  $\lambda = \lambda_0/[(1+\varepsilon_s)(1+\xi)]^{1/3}$  和  $A = A_0/[(1+\varepsilon_s)^{1/2}(1+\xi)^{1/3}]$ , 其中  $\xi = 5\varepsilon_s(1+\varepsilon_s)/32$ <sup>[34,35]</sup>. 由于单层 GeSe 的厚度远小于柔性衬底, 在弯曲状态下, 零应变的中性面位于柔性衬底中, 导致褶皱状单层 GeSe 的峰和谷区域分别对应拉伸和压缩应变<sup>[36,37]</sup>. 实际上, 弯曲状态的应变由该位置所对应的弯曲曲率决定<sup>[38,39]</sup>. 因此, 得到褶皱状单层 GeSe 应变随位置和波长的变化规律为

$$\varepsilon(x) = \frac{2\pi^2 h A}{\lambda^2} \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}x\right). \quad (2)$$

应变会引起晶格畸变, 改变 GeSe 的键长和键角. 如图 1 所示, 单层 GeSe 属于蜂窝状结构, 规定面内键长为  $d_1$ 、键角为  $\alpha$ 、交叉面键长为  $d_2$ 、键角为  $\beta$  以及交叉面键长在水平面方向投影为  $l = \sqrt{d_2^2 - h^2}$ . 根据应变的定义, 单轴应变与晶格常数满足  $\varepsilon_x = (a_x - a)/a$  和  $\varepsilon_y = (b_x - b)/b$ , 其中  $a_x$  ( $b_x$ ) 和  $a$  ( $b$ ) 分别是沿  $x$  ( $y$ ) 方向应变后和无应变时的晶格常数. 对于褶皱中连续变化应变, 取微元长度, 该微元长度范围内可认为是单轴均匀应变. 因此, 根据几何关系可以得到不同方向单轴应变与键参数之间的关系.

$x$  轴方向:

$$\begin{cases} d'_1 = \sqrt{[a(1+\varepsilon)/2]^2 + [b(1+\varepsilon\nu_1)/2 - l \cdot (1+\varepsilon\nu_2)]^2}, & d'_2 = \sqrt{[l(1+\varepsilon\nu_1)]^2 + [h(1+\varepsilon\nu_2)]^2}, \\ \alpha' = \arccos \left\{ 1 - [a(1+\varepsilon)/2]^2 / (2d_1'^2) \right\}, \\ \beta' = \arccos \left\{ \frac{1}{2d_1'd_2'} \left[ d_1'^2 + d_2'^2 - [(b(1+\varepsilon\nu_1)/2)^2 + (a(1+\varepsilon)/2)^2 + (h(1+\varepsilon\nu_2))^2] \right] \right\}. \end{cases} \quad (3)$$

$y$  轴方向:

$$\begin{cases} d'_1 = \sqrt{[a(1 + \varepsilon\nu_3)/2]^2 + [b(1 + \varepsilon)/2 - l(1 + \varepsilon)]^2}, & d'_2 = \sqrt{[l(1 + \varepsilon\nu_3)]^2 + [h(1 + \varepsilon\nu_4)]^2}, \\ \alpha' = \arccos \left\{ 1 - [a(1 + \varepsilon)/2]^2 / (2d_1'^2) \right\}, \\ \beta' = \arccos \left\{ \frac{1}{2d_1'd_2'} \left\{ d_1'^2 + d_2'^2 - \left[ (b(1 + \varepsilon)/2)^2 + (a(1 + \varepsilon\nu_3)/2)^2 + (h \cdot (1 + \varepsilon \cdot \nu_4))^2 \right] \right\} \right\}, \end{cases} \quad (4)$$

其中  $\nu_1$  ( $\nu_3$ ) 和  $\nu_2$  ( $\nu_4$ ) 分别代表沿  $x$  ( $y$ ) 方向应变时平面内和外平面方向的泊松比. 应变引起键参数弛豫会引起系统总能的变化. 对于单层 GeSe, 总能可以用包含两体和三体相互作用的 Stillinger-Weber 描述<sup>[40]</sup>:

$$U = \sum_{i < j} U_2(i, j) + \sum_{i < j < k} U_3(i, j, k), \quad (5)$$

其中:

$$U_2(i, j) = A_{ij} (B_{ij} d_{ij}^{-4} - 1) e^{\rho(d_{ij} - d_{ij}^{\max})^{-1}},$$

$$U_3(i, j, k) = K_{i,j,k} e^{\rho_1(d_{ij} - d_{ij}^{\max})^{-1} + \rho_2(d_{ik} - d_{ik}^{\max})^{-1}} \times (\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_0)^2,$$

式中  $U_2(i, j)$  和  $U_3(i, j, k)$  分别代表两体和三体相互作用,  $d_{ij}$  为两个原子之间的距离,  $\theta_{ijk}$  代表两根相邻键之间的键角,  $A_{ij}$ ,  $B_{ij}$ ,  $k_{ijk}$ ,  $\rho$ ,  $\rho_1$ ,  $\rho_2$ ,  $d_{ij}^{\max}$ ,  $d_{ik}^{\max}$  和  $\theta_0$  为势函数计算需要的参数. 因此, 应变引起的能量增量为  $\Delta E = -\Delta U/n$ ,  $n$  代表单个晶胞内的原子数目.

基于原子键弛豫理论<sup>[31,41]</sup>, 单体哈密顿量可表示为  $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' = -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_a(r) + V_c(r+a)$ , 其中  $m_e$  为电子的有效质量,  $V_a(r)$  为原子间的相互作用势,  $V_c(r)$  为晶格的周期性势场. 因此, 体系的带隙由晶格周期势决定, 而带隙又正比于晶格周期势的第一傅里叶级数, 可以得到单键能正比于带隙, 即  $E_g \propto \langle E_0 \rangle$ , 式中  $\langle E_0 \rangle$  为平均单键能<sup>[31,41]</sup>. 理论上, 原子的结合能为最近邻原子所成的键全部断裂使其成为孤立原子所需要的能量, 即  $E_C = zE_b$ , 其中  $E_b$  和  $z$  分别为原子单键能和配位数. 考虑应变对体系能量的影响, 应变条件下体系总结合能可以改写为  $E_C = Nz(E_b + \Delta E)$ ,  $N$  为原子的数目. 考虑到褶皱引起的连续变换应变, 在固定波长时, 褶皱连续变化的带隙可以推导为

$$E_g(x) = E_g(1 + \Delta_x), \quad (6)$$

其中  $E_g$  为单层 GeSe 的带隙,  $\Delta_x = \Delta E/E_b$ . 褶皱

中连续变化的带隙会引起能带弯曲. 基于有效质量近似<sup>[42]</sup>, 褶皱状单层 GeSe 连续变化的导带底和价带顶可以表示为

$$\begin{cases} E_{\text{CBM}} = \chi - \frac{E_g^{1L} (\Delta E/E_b) m_h}{m_e + m_h}, \\ E_{\text{VBM}} = E_{\text{CBM}} - E_g(x), \end{cases} \quad (7)$$

式中  $m_h$  为空穴的有效质量,  $\chi$  为单层 GeSe 的电子亲和能.

对于褶皱状单层 GeSe, 连续变化带隙使得带边从褶皱的峰到谷保持一定的斜率, 形成漏斗状能带结构. 倾斜的带边会驱动激子从褶皱的峰转移到谷区域, 单个周期内的平均驱动力可以表示为  $\Delta G = [(E_{\text{CBM}}^t - E_{\text{CBM}}^v) + (E_{\text{VBM}}^v - E_{\text{VBM}}^t)]/2$ , 式中  $E_{\text{CBM}}^t$  ( $E_{\text{CBM}}^v$ ) 和  $E_{\text{VBM}}^t$  ( $E_{\text{VBM}}^v$ ) 分别为褶皱峰(谷)位置的导带底和价带顶. 基于 Marcus 理论<sup>[43,44]</sup>, 激子的转移速率可以表示为

$$k(\lambda) = \frac{2\pi}{\hbar} \left\{ k_0 \exp \left[ -\gamma \left( \frac{\lambda}{2} + \frac{A^2 \pi^2}{8\lambda} \right) \right] \right\}^2 \times \frac{1}{\sqrt{4\pi \lambda k_B T}} \exp \left( -\frac{(\delta + \Delta G)^2}{4\delta k_B T} \right), \quad (8)$$

式中  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $k_0$ ,  $k_B$  和  $T$  分别为衰减因子、重组能、接触速率、玻尔兹曼常数和温度.

### 3 结果与讨论

由于单层 GeSe 具有锯齿型和扶手椅型两种边缘类型 (如图 1 所示), 因此在本文的计算中考虑了沿锯齿型和扶手椅型形成褶皱的情形. 同时, 选择了目前实验上广泛用来实现褶皱的聚甲基硅氧烷 (PDMS) 作为柔性衬底<sup>[25,36,37]</sup>. 由于各向异性的杨氏模量和泊松比, 单层 GeSe/PDMS 体系沿锯齿型和扶手椅型方向形成褶皱的临界应变分别为 0.013% 和 0.027%, 所对应的临界波长分别为 181.2 nm 和 123.5 nm. 本文计算所需参数见表 1.

表 1 理论计算所需参数  
 Table 1. Input parameters for calculations of monolayer GeSe.

GeSe	$E_t/\text{GPa}$	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$h/\text{\AA}$	$E_C/\text{eV}$	$\nu_{1(3)}$	$\nu_{2(4)}$	$m_e$	$m_h$	$E_g/\text{eV}$
Zigzag	66 <sup>[8]</sup>	3.96 <sup>[6]</sup>	4.16 <sup>[6]</sup>	2.62 <sup>[6]</sup>	3.1 <sup>[4]</sup>	0.42 <sup>[40]</sup>	-0.43 <sup>[9]</sup>	0.31 <sup>[6]</sup>	0.38 <sup>[6]</sup>	1.16 <sup>[6]</sup>
Armchair	25 <sup>[8]</sup>					(0.14)	(0.58)	( $m_0$ )	( $m_0$ )	

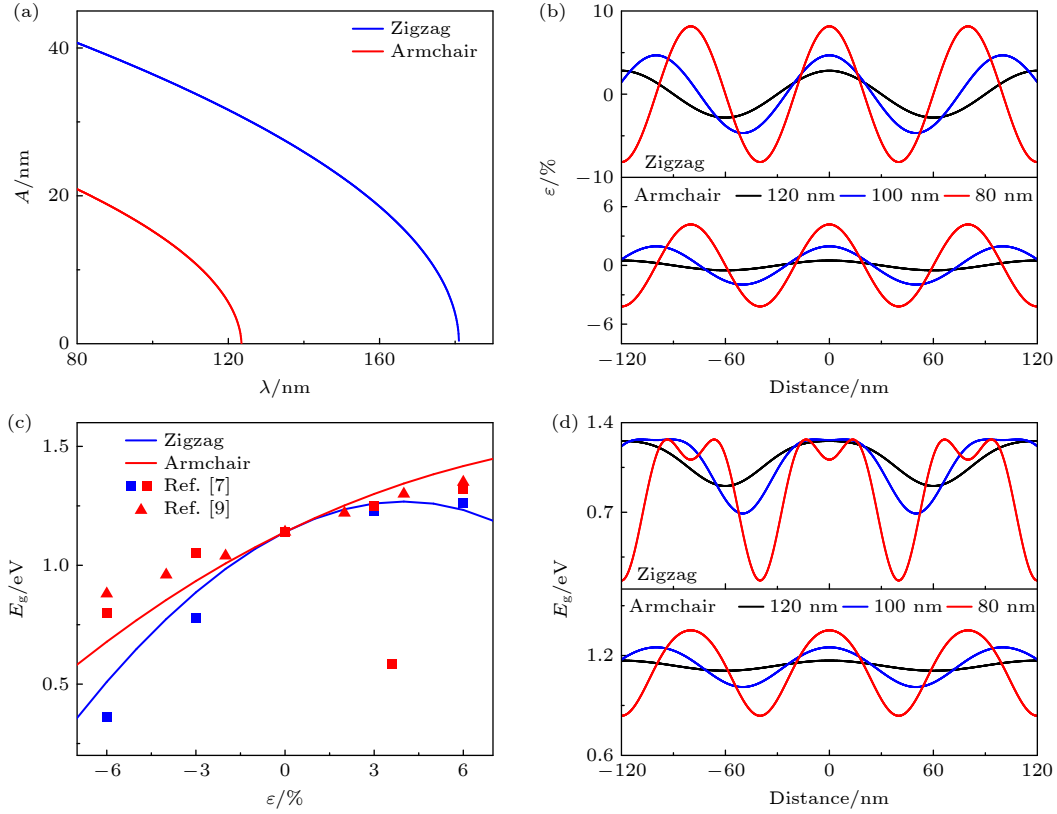


图 2 (a) 褶皱状单层 GeSe 振幅与波长之间的关系; (b) 不同波长下褶皱状单层 GeSe 应变的分布情况; (c) 单层 GeSe 带隙随应变的变化规律; (d) 不同波长下褶皱状单层 GeSe 带隙的分布情况

Fig. 2. (a) The relationship between the amplitude and wavelength of wrinkled monolayer GeSe; (b) distribution of strain of wrinkled monolayer GeSe with different wavelengths; (c) strain dependent bandgap of monolayer GeSe; (d) distribution of bandgaps of wrinkled monolayer GeSe with different wavelengths.

图 2(a) 给出了褶皱波长与振幅之间的关系。由图可知, 由于单层 GeSe 各向异性的力学性质, 发现在相同波长下锯齿型褶皱状单层 GeSe 的振幅明显大于扶手椅型, 且褶皱振幅随着波长的减小而增大。褶皱使单层 GeSe 处于弯曲状态, 且单层 GeSe 在某个位置的应变取决于该位置的曲率<sup>[38,39]</sup>。图 2(b) 描绘了不同波长下褶皱状单层 GeSe 应变的变化规律。褶皱的峰区域对应拉伸应变, 谷区域对应压缩应变, 且应变随着波长的减小而增大。这可归因于波长减小, 振幅增大, 褶皱的弯曲曲率变大。此外, 由于相同波长时锯齿型褶皱的振幅明显大于扶手椅型, 导致锯齿型褶皱具有更大的应变。本文的计算结果与现有结论一致<sup>[45-48]</sup>。

图 2(c) 是单层 GeSe 在沿锯齿型和扶手椅型

单轴应变下带隙随应变的变化规律。由于各向异性的晶格结构, 在应变下键参数的变化不同, 导致应变能表现出各向异性的变化规律<sup>[49]</sup>。当单轴应变沿锯齿型方向时, 发现随着应变的增大, 带隙先增大后减小, 极值出现在应变 4% 处, 所对应的带隙为 1.27 eV。当单轴应变沿扶手椅方向时, 带隙随着应变的增大单调递增。本文的计算结果与第一性原理计算结果一致<sup>[7,9]</sup>。图 2(d) 给出了不同波长和不同位置时褶皱状单层 GeSe 带隙的分布情况。对于锯齿型褶皱状单层 GeSe, 在波长 120 nm 时, 高拉伸应变对应大带隙, 大压缩应变对应小带隙。当波长为 100 nm 和 80 nm 时, 峰的带隙出现了反转, 小于其他应变较小的区域。这可归因于峰的应变超过了带隙反转值 (如图 2(c) 所示), 高应变带

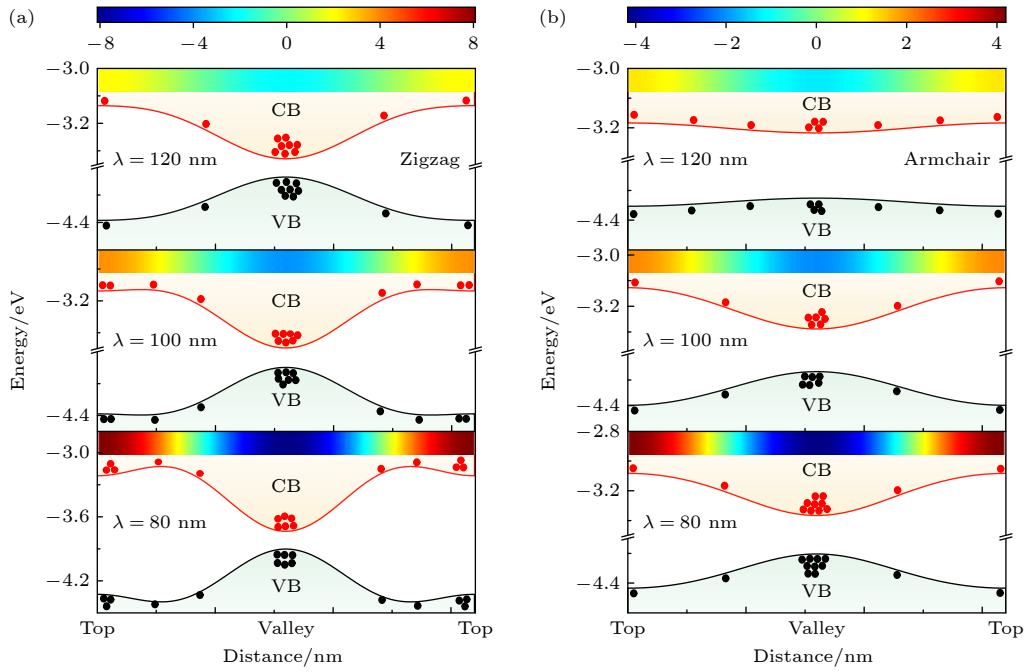


图 3 (a) 锯齿型褶皱状单层 GeSe 和 (b) 扶手椅型褶皱状单层 GeSe 在不同波长下单个周期内带边的分布情况

Fig. 3. Energy profiles of (a) zigzag wrinkled monolayer GeSe and (b) armchair wrinkled monolayer GeSe with different wavelengths.

隙不再对应最大带隙. 对于扶手椅型褶皱状单层 GeSe, 由于带隙在整个应变区域都是单调递增的, 随着波长的不断减小, 峰的带隙变得更大, 谷的带隙变得更小.

图 3 描述了褶皱状单层 GeSe 在单个周期范围内带边的分布情况. 由于各向异性的力学性质和带隙对应变的响应情况, 锯齿型褶皱状单层 GeSe 和扶手椅型褶皱状单层 GeSe 带边表现出各向异性的变化规律. 对于波长为 120 nm 的锯齿型褶皱状单层 GeSe, 导带底 (价带顶) 从峰逐渐减小 (增大) 至谷, 带边的分布形如漏斗状, 即称为能带漏斗. 能带漏斗会使激子会聚于褶皱的谷. 然而, 当波长为 100 nm 和 80 nm 时, 由于峰的应变已进入单层 GeSe 带隙减小区域, 峰的带隙会小于褶皱其他部分位置带隙, 使得带边从峰到谷不再单调变化, 即能带漏斗消失. 此时, 激子部分聚集在峰, 另外一部分会聚集在谷. 对于扶手椅型褶皱状单层 GeSe, 由于在应变区域带隙单调变化, 在波长为 120—80 nm 区间内, 能带漏斗一直存在, 且随着波长的减小带边倾斜程度增大, 能带漏斗对激子的聚集能力也随之增强. 此外, 由于单层 GeSe 锯齿型方向的杨氏模量相对较大, 单层 GeSe/衬底体系形成褶皱的临界应变较小, 因此在形成能带漏斗效应的前提下, 相同波长的锯齿型褶皱状单层 GeSe

对激子的聚集能力强于扶手椅. 相似地, 第一性原理计算验证了在 BP 中施加连续变化应变会形成能带漏斗 [21]. 此外, 实验室制备了褶皱状单层  $WS_2$ , 发现峰带隙减小, 谷带隙增大, 峰的发光强度明显高于其他位置, 且通过控制衬底应变可以调控褶皱峰的发光强度 [25].

为了更加准确地描述能带漏斗消失的临界条件, 对褶皱峰的导带底和价带顶求一阶导数. 如图 4 所示, 当一阶导数等于零时, 意味着带边的斜率出现反转, 该波长即为能带漏斗消失的临界波长.

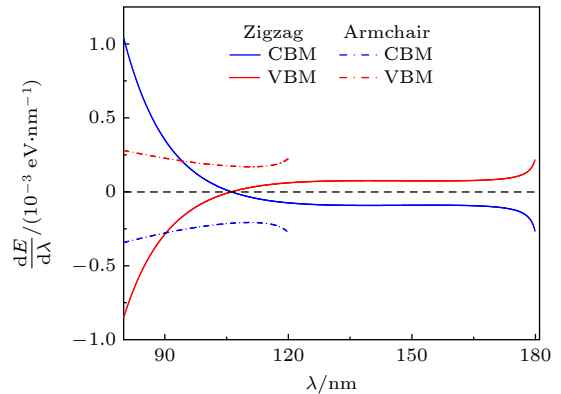


图 4 褶皱状单层 GeSe 峰导带底和价带顶的一阶导数随波长的变化规律

Fig. 4. The first derivatives of CBM and VBM of top as a function of wavelength in zigzag wrinkled GeSe and armchair wrinkled GeSe.

对于锯齿型褶皱状单层 GeSe, 能带漏斗消失的临界波长为 106 nm, 而扶手椅型褶皱状单层 GeSe 在波长减小至 80 nm 时导带底和价带顶的一阶导数依然与零不相交, 表示能带漏斗依然得到保持.

图 5 描绘了激子驱动力和转移速率随波长的变化规律. 由于波长减小, 带边的斜率不断增大, 在形成能带漏斗的条件下, 褶皱状单层 GeSe 的驱动力随着波长的减小而增大. 在相同波长下, 锯齿型褶皱状单层 GeSe 的驱动力明显大于扶手椅型. 这可归因于锯齿型褶皱状单层 GeSe 形成褶皱的临界波长更大, 在相同波长下, 锯齿型褶皱状单层 GeSe 对应的周期性连续变化应变会明显大于扶手椅型. 根据 Marcus 理论可知<sup>[43,44]</sup>, 驱动力会使激子发生转移, 并随着波长的减小激子转移速率不断增大. 因此, 在保持能带漏斗效应的前提下, 波长越小激子在谷区域的聚集能力越强. 目前实现光生电子-空穴对的收集主要依赖于异质结的内建电场. 然而, 异质结的构建和异质结界面强载流子复合等因素阻碍了器件光电性能的进一步提升<sup>[50-52]</sup>. 通过在二维材料中引入有规律的连续变化应变可以诱导体系产生能带漏斗效应, 在单个材料中实现对电子-空穴对的转移和收集, 规避了传统异质结的不足, 这为设计高性能基于二维材料的光电器件提供了理论基础.

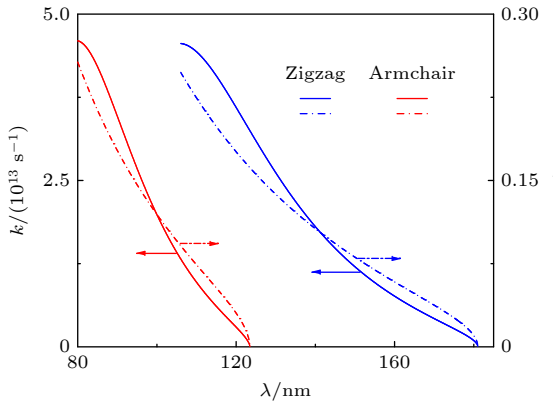


图 5 褶皱状单层 GeSe 驱动力和激子转移速率随波长的变换规律

Fig. 5. The driving force and exciton transfer rate of wrinkled GeSe as a function of wavelength.

## 4 结论

基于原子键弛豫理论和连续介质力学方法, 系统研究了褶皱状单层 GeSe 各向异性的能带漏斗效应及其对激子的聚集行为, 得到形成能带漏斗的

条件, 并建立了激子转移速率与波长之间的理论关系. 结果表明, 由于褶皱状单层 GeSe 引起的周期性连续变化应变, 使得褶皱结构具有随位置连续可调的带隙, 在一定波长范围内导带底和价带顶从褶皱的峰到谷单调变化, 形成能带漏斗. 同时, 单层 GeSe 各向异性的力学性质和带隙对应应变响应特点, 使得锯齿型褶皱状单层 GeSe 和扶手椅型褶皱状单层 GeSe 的能带漏斗存在明显差异. 对于锯齿型褶皱状单层 GeSe, 当波长减小至 106 nm 时, 能带漏斗消失, 而扶手椅型褶皱状单层 GeSe 在波长减小至 80 nm 时, 能带漏斗依然得以保持. 此外, 褶皱状单层 GeSe 的能带漏斗效应会聚集激子在褶皱的谷区域, 且激子的聚集能力随着波长的减小而增大. 本文的相关结果表明褶皱结构中的能带漏斗效应可以在不需要 p-n 结的情况下实现激子定向聚集, 这为设计高效地基于二维材料的新型光电器件提供了新思路.

## 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] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [3] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [4] Zhao H Q, Mao Y L, Mao X, Shi X, Xu C S, Wang C X, Zhang S M, Zhou D H 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1704855
- [5] Zhou X, Hu X Z, Jin B, Yu J, Liu K L, Li H Q, Zhai T Y 2018 *Adv. Sci.* **5** 1800478
- [6] Hu Y H, Zhang S L, Sun S F, Xie M Q, Cai B, Zeng H B 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 122107
- [7] Xia C X, Du J, Huang X W, Xiao W B, Xiong W Q, Wang T X, Wei Z M, Jia Y, Shi J J, Li J B 2018 *Phys. Rev. B* **97** 115416
- [8] Xu Y F, Zhang H, Shao H Z, Ni G, Li J, Lu H L, Zhang R J, Peng Bo, Zhu Y Y, Zhu H Y, Soukoulis C M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 245421
- [9] Kong X, Deng J K, Li L, Liu Y L, Ding X D, Sun J, Liu J Z 2018 *Phys. Rev. B* **98** 184104
- [10] Mao Y L, Xu C S, Yuan J M, Zhao H Q 2019 *J. Mater. Chem. A* **7** 11265
- [11] Lu Q L, Yang W H, Xiong F B, Lin H F, Zhuang Q Q 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 196801 [卢群林, 杨伟煌, 熊飞兵, 林海峰, 庄芹芹 2020 *物理学报* **69** 196801]
- [12] Muhammad Z, Li Y L, Abbas G, Usman M, Sun Z, Zhang Y, Lv Z Y, Wang Y, Zhao W S 2022 *Adv. Electron. Mater.* **8** 2101112
- [13] Huang L, Wu F G, Li J B 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 114708
- [14] Li Z B, Liu X S, Wang X, Yang Y, Liu S C, Shi W, Li Y, Xing X B, Xue D J, Hu J S 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 914
- [15] Zuo B Min, Yuan J M, Feng Z, Mao Y L 2019 *Acta Phys.*

- Sin.* **68** 113103 [左博敏, 袁健美, 冯志, 毛宇亮 2019 物理学报 **68** 113103]
- [16] Guo G X, Bi G 2018 *Micro Nano Lett.* **13** 600
- [17] Wang J J, Zhao Y F, Zheng J D, Wang X T, Deng X, Guan Z, Ma R R, Zhong Ni, Yue F Y, Wei Z M, Xiang P H, Duan C G 2021 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 26997
- [18] Li Y, Ma K, Fan X, Liu F S, Li J Q, Xie H P 2020 *Appl. Surf. Sci.* **521** 146256
- [19] Feng J, Qian X F, Huang C W, Li J 2012 *Nat. Photonics* **6** 866
- [20] Li H, Contryman A W, Qian X F, Ardakani S Mo, Gong Y J, Wang X L, Weisse J M, Lee C H, Zhao J H, Ajayan P M, Li Ju, Manoharan H C, Zheng X L 2015 *Nat. Commun.* **6** 7381
- [21] San-Jose P, Parente V, Guinea F, Roldán R, Prada E 2016 *Phys. Rev. X* **6** 031046
- [22] Lam N H, Nguyen P, Cho S, Kim J 2023 *Surf. Sci.* **730** 122251
- [23] Zheng J D, Zhao Y F, Bao Z Q, Shen Y H, Guan Z, Zhong N, Yue F Yu, Xiang P H, Duan C G 2022 *2D Mater.* **9** 035005
- [24] Harats M G, Kirchhof J N, Qiao M X, Greben K, Bolotin K I 2020 *Nat. Photonics* **14** 324
- [25] Lee J, Yun S J, Seo C, Cho K, Kim T S, An G H, Kang K, Lee H S, Kim J Y 2021 *Nano Lett.* **21** 43
- [26] Wang J W, Han M J, Wang Q, Ji Y Q, Zhang X, Shi R, Wu Z F, Zhang L, Amini A, Guo L, Wang N, Lin J H, Cheng C 2021 *ACS Nano* **15** 6633
- [27] Hao S J, Hao Y L, Li J, Wang K Y, Fan C, Zhang S W, Wei Y H, Hao G L 2024 *Appl. Phys. Lett.* **125** 072102
- [28] Dastgeer G, Afzal A M, Nazir G, Sarwar N 2021 *Adv. Mater. Interfaces* **8** 2100705
- [29] Song Q C, An M, Chen X D, Peng Z, Zang J F, Yang N 2016 *Nanoscale* **8** 14943
- [30] Ouyang G, Wang C X, Yang G W 2009 *Chem. Rev.* **109** 4221
- [31] Zhu Z M, Zhang A, Ouyang G, Yang G W 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 263112
- [32] Dong J S, Zhao Y P, Ouyang G, Yang G W 2022 *Appl. Phys. Lett.* **120** 080501
- [33] Huang R 2005 *J. Mech. Phys. Solids* **53** 63
- [34] Jiang H Q, Khang D Y, Song J Z, Sun Y G, Huang Y G, Rogers J A 2007 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **104** 15607
- [35] Khang D Y, Rogers J A, Lee H H 2009 *Adv. Funct. Mater.* **19** 1526
- [36] Iguñiz N, Frisenda R, Bratschitsch R, Gomez A C 2019 *Adv. Mater.* **31** 1807150
- [37] Guo Q L, Zhang M, Xue Z Y, Ye L, Wang G, Huang G S, Mei Y F, Wang X, Di Z F 2013 *Appl. Phys. Lett.* **103** 264102
- [38] Vellaa D, Bicoa J, Boudaoudb A, Romana B, Reis P M 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106** 10901
- [39] Gomez A C, Roldan R, Cappelluti E, Buscema M, Guinea F, Zant H S J, Steele G A 2013 *Nano Lett.* **13** 5361
- [40] Jiang J W, Zhou Y P 2017 *Parameterization of Stillinger-Weber Potential for Two-Dimensional Atomic Crystals* DOI: 10.5772/intechopen.71929
- [41] Sun C Q 2007 *Prog. Solid State Chem.* **35** 1
- [42] Zhu Y F, Jiang Q 2016 *Coordin. Chem. Rev.* **326** 1
- [43] Marcus R A 1956 *J. Chem. Phys.* **24** 966
- [44] Wang J H, Ding T, Gao K M, Wang L F, Zhou P W, Wu K F 2021 *Nat. Commun.* **12** 6333
- [45] Ghosh R, Papnai B, Chen Y S, Yadav K, Sankar R, Hsieh Y P, Hofmann M, Chen Y F 2023 *Adv. Mater.* **35** 2210746
- [46] Garzona L V, Frisenda R, Gomez A C 2019 *Nanoscale* **11** 12080
- [47] Shang H X, Liang X, Deng F, Hu S L, Shen S P 2022 *Int. J. Mech. Sci.* **234** 107685
- [48] Shang H X, Dong H T, Wu Y H, Deng F, Liang X, Hu S L, Shen S P 2024 *Phys. Rev. Lett.* **132** 116201
- [49] Zhang Z, Zhao Y P, Ouyang G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 19296
- [50] Furchi M M, Pospischil A, Libisch F, Burgdörfer J, Mueller T 2014 *Nano Lett.* **14** 4785
- [51] Lee C H, Lee G H, Zande A M, Chen W C, Li Y L, Han M Y, Cui X, Arefe G, Nuckolls C, Heinz T F, Guo J, Hone J, Kim P 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 676
- [52] Cao G Y, Shang A X, Zhang C, Gong Y P, Li S J, Bao Q L, Li X F 2016 *Nano Energy* **30** 260

# Anisotropic energy funneling effect in wrinkled monolayer GeSe\*

Liu Jun-Jie   Zuo Hui-Ling   Tan Xin   Dong Jian-Sheng<sup>†</sup>

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

(Received 19 August 2024; revised manuscript received 8 September 2024)

## Abstract

Two-dimensional materials with tunable wrinkled structures open up a new way to modulate their electronic and optoelectronic properties. However, the mechanisms of forming wrinkles and their influences on the band structures and associated properties are still unclear. Here, we investigate the strain distribution, bandgap, and anisotropic energy funneling effect of wrinkled monolayer GeSe and their evolution with the wrinkle wavelength based on the atomic-bond-relaxation approach and continuum medium mechanics. We find that the top region and valley region of wrinkled monolayer GeSe exhibit tensile and compressive strains, respectively, and the strain increases with wrinkle wavelength decreasing. Moreover, the periodic undulation strain in the wrinkles can lead to continuously adjustable bandgaps and band edges in wrinkled monolayer GeSe. For zigzag wrinkled monolayer GeSe, when the wrinkle wavelength is long, the conduction band minimum value (valence band maximum value) continuously decreases (increases) from the top to the valley, forming an energy funnel. As a result, the excitons accumulate in the valleys of wrinkles, and their accumulation capability increases with wrinkle wavelength decreasing. However, as the wavelength further decreases, the energy funnel will disappear, causing some excitons to accumulate at the top of wrinkles, while the remaining excitons will accumulate in the valleys of wrinkles. The critical wavelength for the energy funnel of zigzag wrinkled GeSe to disappear is 106nm. The physical origin is that when the top strain exceeds 4%, the bandgap will decrease. Owing to the monotonic variation of bandgap with strain, the energy funneling effect of armchair wrinkled monolayer GeSe is still retained when the wavelength decreases to 80 nm, and the accumulation of excitons is further enhanced. Our results demonstrate that the energy funneling effect induced by nonuniform can realize excitons' accumulation in one material without the need of p-n junctions, which is of great benefit to the collection of photogenerated excitons. Therefore, the proposed theory not only clarifies the physical mechanism regarding the anisotropic energy funneling effect of wrinkled monolayer GeSe, but also provides a new avenue for designing the next-generation optoelectronic devices.

**Keywords:** GeSe, wrinkle, energy funneling effect, atomic-bond-relaxation approach

**PACS:** 68.65.-k, 77.80.bn, 71.20.-b, 73.43.Cd

**DOI:** [10.7498/aps.73.20241155](https://doi.org/10.7498/aps.73.20241155)

**CSTR:** [32037.14.aps.73.20241155](https://cstr.cn/32037.14.aps.73.20241155)

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12364007), the Innovation Foundation for Postgraduate of Hunan Province, China (Grant No. CX20240945), Hunan Students' Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program, China (Grant No. S202310531036), and the National Students' Platform for Innovation and Entrepreneurship Training Program of China (Grant No. S202410531045).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [jsdong@jsu.edu.cn](mailto:jsdong@jsu.edu.cn)

## 褶皱状单层GeSe各向异性的能带漏斗效应

刘俊杰 左慧玲 谭鑫 董健生

### Anisotropic energy funneling effect in wrinkled monolayer GeSe

Liu Jun-Jie Zuo Hui-Ling Tan Xin Dong Jian-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 236801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20241155

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241155>

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

#### MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>界面黏附性能的尺寸和温度效应

Adhesion properties of MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> interface: Size and temperature effects

物理学报. 2024, 73(5): 056801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231648>

#### 双轴向应变对单层GeSe气体传感特性的影响

Effect of biaxial strain on the gas-sensing of monolayer GeSe

物理学报. 2020, 69(19): 196801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200539>

#### GeSe<sub>2</sub>中强各向异性偏振相关的非线性光学响应

Polarization-dependent nonlinear optical response in GeSe<sub>2</sub>

物理学报. 2020, 69(18): 184212 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200443>

#### 超声图像中复合材料褶皱形态的Mask-RCNN识别方法

Mask-RCNN recognition method of composite fold shape in ultrasound images

物理学报. 2022, 71(7): 074302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212009>

#### 具有大磁晶各向异性能的单层BaPb的室温量子反常霍尔效应

Room-temperature quantum anomalous Hall effect in monolayer BaPb with large magnetocrystalline anisotropy energies

物理学报. 2021, 70(15): 157502 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210014>

#### 利用晶体结构工程提升GeSe化合物热电性能的研究

Improving thermoelectric performance of GeSe compound by crystal structure engineering

物理学报. 2022, 71(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211843>