

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

左博敏 袁健美 冯志 毛宇亮

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

Zuo Bo-Min Yuan Jian-Mei Feng Zhi Mao Yu-Liang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 113103 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182266

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182266>

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

金衬底调控单层二硫化钼电子性能的第一性原理研究

Tuning the electronic property of monolayer MoS<sub>2</sub> adsorbed on metal Au substrate: a first-principles study

物理学报. 2015, 64(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.64.187101>

单层二硫化钼多相性质及相变的第一性原理研究

First-principles study on multiphase property and phase transition of monolayer MoS<sub>2</sub>

物理学报. 2016, 65(12): 127101 <https://doi.org/10.7498/aps.65.127101>

量子局域效应和应力对GaSb纳米线电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of quantum confinement and strain on the electronic properties of GaSb nanowires

物理学报. 2015, 64(22): 227303 <https://doi.org/10.7498/aps.64.227303>

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

BiTiO<sub>3</sub>电子结构及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic and optical properties of BiTiO<sub>3</sub>

物理学报. 2015, 64(14): 147102 <https://doi.org/10.7498/aps.64.147102>

类石墨烯结构二维层状碳化硅的非线性二次谐波特性的第一性原理研究

First-principles study of stacking effect on second harmonic generation of graphene-like two-dimensional silicon carbide

物理学报. 2018, 67(21): 217803 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181337>

# 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\*

左博敏<sup>1)</sup> 袁健美<sup>2)†</sup> 冯志<sup>2)</sup> 毛宇亮<sup>1)‡</sup>

1) (湘潭大学物理与光电工程学院, 湘潭 411105)

2) (湘潭大学数学与计算科学学院, 湘潭 411105)

(2018年12月25日收到; 2019年3月30日收到修改稿)

采用第一性原理计算方法, 研究了二维单层硒化锗 (GeSe) 的 5 种同分异构体结构的稳定性和在应力调控下的电子性质变化规律. 计算结果表明: 5 种同分异构体结构都具有热力学稳定性;  $\alpha$ -GeSe 是直接带隙半导体,  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe 和  $\epsilon$ -GeSe 都是间接带隙半导体.  $\alpha$ -GeSe 在应力调控下出现了直接到间接带隙的转变和半导体到金属性质的转变.  $\beta$ -GeSe 和  $\gamma$ -GeSe 在应力的作用下具有可调节的间接带隙范围. 当沿  $\delta$ -GeSe 双轴方向施加压缩应力为 1% 和 4% 时,  $\delta$ -GeSe 的能带从间接带隙转变成直接带隙. 通过沿  $\epsilon$ -GeSe 的扶手椅形方向施加 10% 的拉伸应变, 出现了从间接带隙到直接带隙的转变; 继续增加拉伸应变到 20%, 能带结构一直保持直接带隙的特征, 其可调范围为 1.21—1.44 eV. 沿  $\delta$ -GeSe 双轴方向施加 10% 拉伸应变时, 也出现了从间接带隙到直接带隙的转变; 该直接带隙在双轴拉伸应变增加到 19% 前一直保持, 可调范围为 0.61—1.19 eV.

**关键词:** 第一性原理, 单层 GeSe, 应变, 电子性质

**PACS:** 31.15.-p, 31.15.A-, 31.15.ae

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182266

## 1 引言

单层二维材料由于其独特的电子特性和潜在的光电应用引起了广泛关注<sup>[1-4]</sup>, 例如石墨烯、二硫化钼 ( $\text{MoS}_2$ )、六方氮化硼 (h-BN) 以及磷烯等<sup>[1,5-7]</sup>. 在这些二维材料中, 由于石墨烯缺乏带隙、h-BN 带隙过大等因素, 使它们不能完全满足半导体器件应用<sup>[6-8]</sup>. 而  $\text{MoS}_2$  因为其自身的夹层结构大大降低了电子迁移率<sup>[9-11]</sup>. 黑磷作为一种具有直接带隙为 1.0 eV 的半导体, 其在半导体电子材料领域的应用倍受关注<sup>[12-15]</sup>, 但是单层黑磷在室温下

容易与空气发生反应<sup>[16]</sup>. 因此, 寻找具有室温稳定性和良好性能的一类石墨烯材料非常重要.

近年来, 已经有大量关于类黑磷翘曲二维化合物的报道, 例如单层二维材料  $\text{GeX}$  和  $\text{SnX}$  ( $X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ). 理论研究表明, IV 族单层的卤化物具有优异的压电性能, 在纳米和光电子学方面具有应用前景<sup>[17-20]</sup>. 其中, 单层二维材料 GeSe 与磷烯的几何构型相似, 因具有抗氧化性<sup>[21,22]</sup>, 因此在空气中比磷烯更稳定, 逐步成为了研究热点<sup>[23-27]</sup>. 单层 GeSe 是单硫族化合物中具有最大直接带隙的半导体<sup>[28]</sup>. 硫族化合物在地球上的储量丰富, 且具有环保、低毒等特征. 在探测器、能量转换装置、触

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11471280)、湖南省教育厅重点项目 (批准号: 17A207) 和湖南省自然科学基金 (批准号: 2018JJ2130) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: ylmiao@xtu.edu.cn

摸传感器等方面有许多应用<sup>[29]</sup>. 单层二维材料 GeSe 共有 5 种同素异形体结构, 包括  $\alpha$ -GeSe,  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe 和  $\varepsilon$ -GeSe<sup>[30]</sup>. 当前实验已成功制备出了  $\alpha$ -GeSe 和  $\gamma$ -GeSe, 它们可作为光学器件的候选材料<sup>[31,32]</sup>. 相关理论研究表明, 单层  $\alpha$ -GeSe 在这 5 种同素异形体结构中是直接带隙半导体, 其他 4 种结构是间接带隙半导体材料<sup>[30,33]</sup>. 先前的第一性原理计算指出, 双层  $\alpha$ -GeSe 的带隙可以通过应变来调控<sup>[34]</sup>. 有关理论研究也预测了点缺陷工程可以提高有毒气体分子在  $\alpha$ -GeSe 单层表面的吸附能力<sup>[35]</sup>. 对于单层  $\beta$ -GeSe 点缺陷的研究表明, 空位和磷原子的取代可以有效地减小其带隙并增加其磁矩<sup>[36]</sup>. 已有理论研究发现应变能调节二维单层  $\alpha$ -GeSe 和  $\gamma$ -GeSe 的电子特性<sup>[30,37-40]</sup>, 证实了应变是调控 GeSe 二维材料能带结构的直接有效方法. 然而到目前为止仍然没有相关 GeSe 5 种同素异形体结构在应力调控下的系统研究, 进一步研究应变对 GeSe 5 种同素异形体光电性质的影响非常必要.

本文系统研究了单层 GeSe 5 种同分异构体结构的电子性质. 通过施加外部平面应力, 发现单层 GeSe 在应力的调控下表现出很敏感的电子和光学性质.

## 2 理论计算方法

为了获得单层 GeSe 的 5 种同素异形体的平衡结构、稳定性和应变调控下能带结构的变化, 我们使用 VASP (Vienna ab initio simulation package) 软件包<sup>[41,42]</sup>, 采用了基于密度泛函理论 (DFT)<sup>[43,44]</sup> 的第一性原理平面波计算方法. 计算中的交换关联

能使用了广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Wang 交换关联泛函 (PW91)<sup>[44-46]</sup>. 为了克服半局域交换相关函数带隙不足的问题, PW91 和 HSE06 泛函分别被用于研究能带结构<sup>[47]</sup>. 在结构弛豫和总能量的计算中, 平面波的截断能量为 500 eV. 5 种结构的几何优化和自洽计算分别使用  $9 \times 9 \times 1$  和  $13 \times 13 \times 1$  的 Monkhorst-Pack<sup>[48]</sup>  $K$  点网格进行采样.  $Z$  轴方向使用 20 Å (1 Å = 0.1 nm) 的真空层以避免相邻层超胞之间的相互作用. 在结构优化过程中, 所有原子上力的收敛设定不超过 0.01 eV/Å. 自洽场 (SCF) 计算中使用的总能量收敛标准为  $10^{-6}$  eV. 同时计算了吸收系数和振动频率, 振动频率的计算位移设定在正负两个方向上都移动. 结合能的计算公式<sup>[49]</sup> 定义为

$$E_b = (E_{\text{GeSe}} - nE_{\text{Ge}} - (N - n)E_{\text{Se}}) / N, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{Ge}}$ ,  $E_{\text{Se}}$  和  $E_{\text{GeSe}}$  分别是 Ge 原子、Se 原子和 GeSe 单层的总能量;  $N$  是总原子数;  $n$  是 Ge 原子的数量;  $N-n$  是 Se 原子的数量.

## 3 结果与讨论

单层 GeSe 5 种同分异构体优化的几何结构如图 1 所示. 弛豫后得到的晶格常数和结合能的绝对值如表 1 中所示. 通过对比它们的结合能, 可以得出这 5 种同分异构体结合能的最大差值不超过 0.06 eV/atom. 为了进一步阐明结构热力学的稳定性, 模拟单层 GeSe 的 5 种同分异构体结构的振动频率, 获得的振动频率表明,  $\alpha$ -GeSe,  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe 和  $\varepsilon$ -GeSe 的虚拟频率占据零点能的比率很小, 分别为 0.05%, 0.04%, 0.05%, 0.05% 和 0.03%, 如表 2 所示. 这一结果也进一步

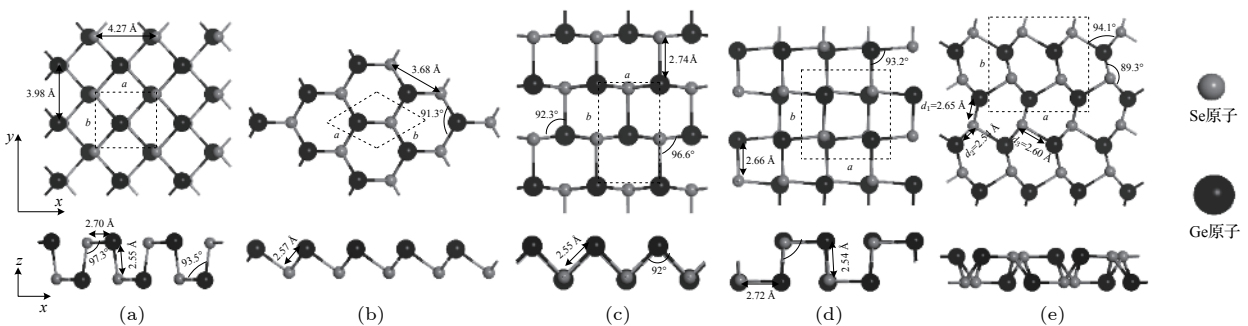


图 1 单层 GeSe 的 5 种同分异构弛豫后结构的俯视图和侧视图 (图中  $a$  和  $b$  表示晶格常数) (a)  $\alpha$ -GeSe; (b)  $\beta$ -GeSe; (c)  $\gamma$ -GeSe; (d)  $\delta$ -GeSe; (e)  $\varepsilon$ -GeSe

Fig. 1. Top view and side views of relaxed structures of five isomers of GeSe monolayer (in the figures,  $a$  and  $b$  denote the lattice constants, respectively): (a)  $\alpha$ -GeSe; (b)  $\beta$ -GeSe; (c)  $\gamma$ -GeSe; (d)  $\delta$ -GeSe; (e)  $\varepsilon$ -GeSe.

证明它们的结构具有热力学稳定性. 对于  $\alpha$ -GeSe,  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe 和  $\varepsilon$ -GeSe, 使用 PW91 函数计算的能隙为 1.14, 2.30, 1.77, 1.58 eV 和 1.78 eV; 使用 HSE06 杂化泛函方法计算的相应能隙为 1.66, 3.04, 2.52, 2.24 eV 和 2.50 eV; 模拟结果与

之前相关文献的报道<sup>[31]</sup>非常吻合.

单层 GeSe 5 种同素异形体结构的吸收系数如图 2 所示. 可以发现, 这 5 种同素异形体在不同能量下具有多个吸收峰. 其中,  $\alpha$ -GeSe 和  $\delta$ -GeSe 在室温下对可见光具有较强的吸收强度, 最高的吸收

表 1 弛豫后单层 GeSe 5 种同分异构体的结构参数 ( $a$  和  $b$  分别是晶格常数,  $h$  为 GeSe 的翘曲高度,  $E_b$  是相对于单个原子之间的结合能,  $E_g$  为基本带隙)

Table 1. Relaxed structural parameters of five isomers of GeSe monolayer ( $a$  and  $b$  are the lattice constants, respectively.  $h$  is the buckling height of GeSe;  $E_b$  is the bind energy per atom;  $E_g$  is the fundamental band gap).

|  | $\alpha$ -GeSe | $\beta$ -GeSe | $\gamma$ -GeSe | $\delta$ -GeSe | $\varepsilon$ -GeSe |
|--|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------------|
| $a/\text{\AA}$                         | 4.27           | 3.68          | 3.67           | 5.80           | 6.85                |
| $b/\text{\AA}$                         | 3.98           | 3.68          | 5.89           | 5.84           | 6.43                |
| $h/\text{\AA}$                         | 2.52           | 1.45          | 1.76           | 2.52           | 1.72                |
| $ E_b /\text{eV}\cdot\text{atom}^{-1}$ | 4.14           | 4.12          | 4.11           | 4.13           | 4.08                |
| $E_g/\text{eV}$                        | 1.14           | 2.30          | 1.77           | 1.58           | 1.78                |

表 2 5 种 GeSe 同分异构体结构的振动频率计算结果 ( $E_0$  代表零点能,  $E_{fji}$  代表虚拟频率,  $E_{fji}/E_0$  为虚拟频率占据零点能的比例)

Table 2. Calculated results of vibration frequencies of five isomers of GeSe ( $E_0$  represents zero energy,  $E_{fji}$  represents virtual frequency,  $E_{fji}/E_0$  denotes virtual frequency occupies the proportion of zero energy).

|                      | $\alpha$ -GeSe | $\beta$ -GeSe | $\gamma$ -GeSe | $\delta$ -GeSe | $\varepsilon$ -GeSe |
|----------------------|----------------|---------------|----------------|----------------|---------------------|
| $E_0$                | 73.88          | 39.55         | 77.92          | 151.22         | 179.68              |
| $E_{fji}/\text{meV}$ | 0.037          | 0.016         | 0.041          | 0.077          | 0.664               |
| $E_{fji}/E_0$        | 0.05%          | 0.04%         | 0.05%          | 0.05%          | 0.03%               |

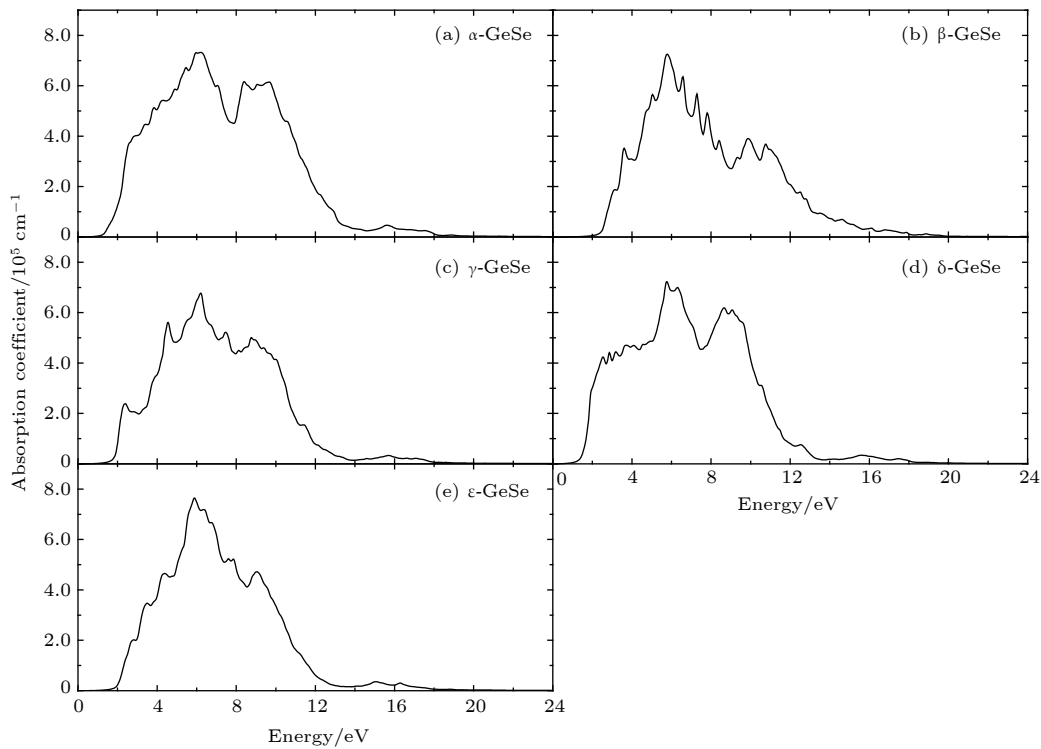


图 2 5 种 GeSe 单层同分异构体的吸收系数

Fig. 2. Absorption coefficients for five isomers in GeSe monolayer.

峰在 6 eV 附近; 而  $\epsilon$ -GeSe 的吸收峰最高.  $\alpha$ -GeSe 和  $\epsilon$ -GeSe 相比其他 3 种结构的谱线的峰值比较平滑, 同时谱线较宽, 这也表明两个结构的能级均匀分布. 先前的研究普遍认为  $\alpha$ -GeSe 是直接带隙半导体, 而其他 4 种同素异形体是间接带隙半导体<sup>[30]</sup>. 然而, 间接带隙半导体中的电子吸收光子从价带顶跃迁到导带底需要声子参与, 此过程是通过与声子交换动量来实现的, 这将极大地限制跃迁并降低跃迁的转化率<sup>[50]</sup>. 为了更好地探究能带调控规律, 我们探索了单层 GeSe 5 种同素异形体在应力调控下的能带结构变化.

我们计算了单层 GeSe 5 种同素异形体结构的能带, 以及在单轴和双轴应变下的能带变化规律. 单轴方向包括扶手椅形和锯齿形两个方向. 基于单轴和双轴方向的应变, 使用拉伸和压缩应变来调节带隙, 以实现优异的电子性质和潜在的光学性质. 单轴应变计算中, 固定一个方向 (扶手椅形或者锯齿形方向), 并在另外两个方向上弛豫了结构. 当应用双轴应变时, 固定扶手椅形和锯齿形在真空层的方向上进行弛豫计算. 这 5 种同素异形体中, 已经有研究报道了  $\alpha$ -GeSe 和  $\gamma$ -GeSe 在应变下的能带结构变化<sup>[37–40]</sup>. 为了验证计算的准确性, 通过计算得到了不同应变下这两种结构的能带, 结果表明与报道的文献基本一致<sup>[25]</sup>. 图 3 显示了在单轴和双轴应变下 5 种同素异形体结构的能带变化. 如图 3(a) 所示, 对  $\alpha$ -GeSe 施加 -10% 到 10% 的应变时, 带隙出现了从直接到间接、从半导体到金属性的转变, 具体能带结构的变化展示在附录材料图 A1 中. 从图 3(b) 可以看出, 当  $\beta$ -GeSe 施加 0—10% 的单轴或双轴拉伸应变时, 带隙减小. 锯齿形方向施加 0—1% 的压缩应变时, 带隙略微增加; 当应变从 1% 增加到 10% 时, 带隙从 2.33 eV 减小到 1.35 eV. 当在扶手椅型和双轴方向上从 0 增加到施加 10% 的压缩应变时, 带隙从 2.30 eV 减小到 0.67 eV. 如图 3(c) 所示, 应变调控下  $\gamma$ -GeSe 的带隙变化趋势与  $\beta$ -GeSe 相似.  $\gamma$ -GeSe 的带隙从 1.78 eV 变化到 0.3 eV, 应变区域内没有出现半导体到金属或间接到直接的带隙转化.  $\delta$ -GeSe 在施加沿扶手椅形和双轴方向应变下带隙变化的趋势几乎相同. 如图 3(d) 所示, 当施加双轴压缩应变  $\sigma_{xy} = -2\%$  和  $\sigma_{xy} = -4\%$  时转变为直接带隙, 其值分别为 1.29 eV 和 1.17 eV. 图 3(e) 表示在不同应变下  $\epsilon$ -GeSe 带隙的变化. 当沿扶手椅形和双轴方向的拉伸应变分别增

加到 10% 时,  $\epsilon$ -GeSe 出现了直接带隙. 为了考察更大应变下  $\epsilon$ -GeSe 能带的调节情况, 继续增加拉伸应变来分析  $\epsilon$ -GeSe 在应力调节下的能带, 详细分析如下.

图 3(e) 中的方块表示单层  $\epsilon$ -GeSe 沿着扶手椅形方向施加从 -10% 到 20% 的应变下带隙的变化. 当施加从 0 到 10% 的压缩应变时, 带隙呈现出从 1.78 eV 到 1.56 eV 的微小下降. 当施加 0—9% 的拉伸应变时, 带隙从 1.78 eV 略微降低至 1.47 eV. 随着拉伸应变增加到 10%, 带隙出现了从间接到直接的转变; 并且从 10% 到 20% 的拉伸应变下单层  $\epsilon$ -GeSe 保持直接带隙的特征, 直接带隙的范围从 1.44 eV 减小到 1.21 eV. 图 4(b) 和图 4(c) 展示了扶手椅形方向上施加应变的部分能带图. 能带分析表明, 在没有应变的情况下, 如图 4(a) 所示, 导带最小值 (CBM) 和价带最大值 (VBM) 的位置分别位于  $\Gamma$ -Z 路径上和  $\Gamma$  点. 随着拉伸应变改变了结构参数, CBM 的位置在 10% 应变下从  $\Gamma$ -Z 路径变为  $\Gamma$  点, 此时 VBM 保持在  $\Gamma$  点, 这导致了能带结构从间接到直接半导体的转变. 继续增加从 10% 到 20% 的拉伸应变, CBM 和 VBM 的位置保持不变, 直接带隙随应变的增加而减小. 表 3 列出了  $\epsilon$ -GeSe 单层在扶手椅形方向上施加拉伸应变后的结构参数, 通过分析可知原子结构的距离  $d_2$  的增加和  $\theta$  (Ge-Se-Ge) 的增加可能导致能量的变化, 从而使能带出现从间接到直接半导体的转化, 并且沿扶手椅形方向施加应变带隙的变化都是线性的.

沿锯齿形方向施加应变后的带隙变化如图 3(e) 中的圆圈所示. 分析可知, 随着拉伸应变从 1% 增加到 20%, 带隙的变化近似于线性. 对  $\epsilon$ -GeSe 单层施加从 1% 到 3% 的压缩应变时, 带隙从 1.78 eV 略微增加到 1.84 eV. 当压缩应变从 4% 增加到 10%, 带隙从 1.77 eV 减小到 1.41 eV. 部分不同应变下能带结构的变化如图 4(d) 和图 4(e) 所示. 在锯齿形方向上施加拉伸或者压缩应变没有出现从间接到直接带隙或从半导体到金属的转变.

图 3(e) 中的三角形表示在双轴应变下单层  $\epsilon$ -GeSe 的带隙变化趋势. 施加 0—5% 的压缩应变时, 带隙从 1.78 eV 增加到 1.90 eV. 当施加从 6% 到 10% 的压缩应变时, 带隙从 1.71 eV 减小到 0.85 eV. 从表 3 分析压缩应变从 0 到 10% 诱导能带变化的原因是由于原子之间的键长和  $\theta$  (Ge-Se-Ge) 及  $\theta$  (Se-Ge-Se) 的逐渐减小. 当施加 1% 至

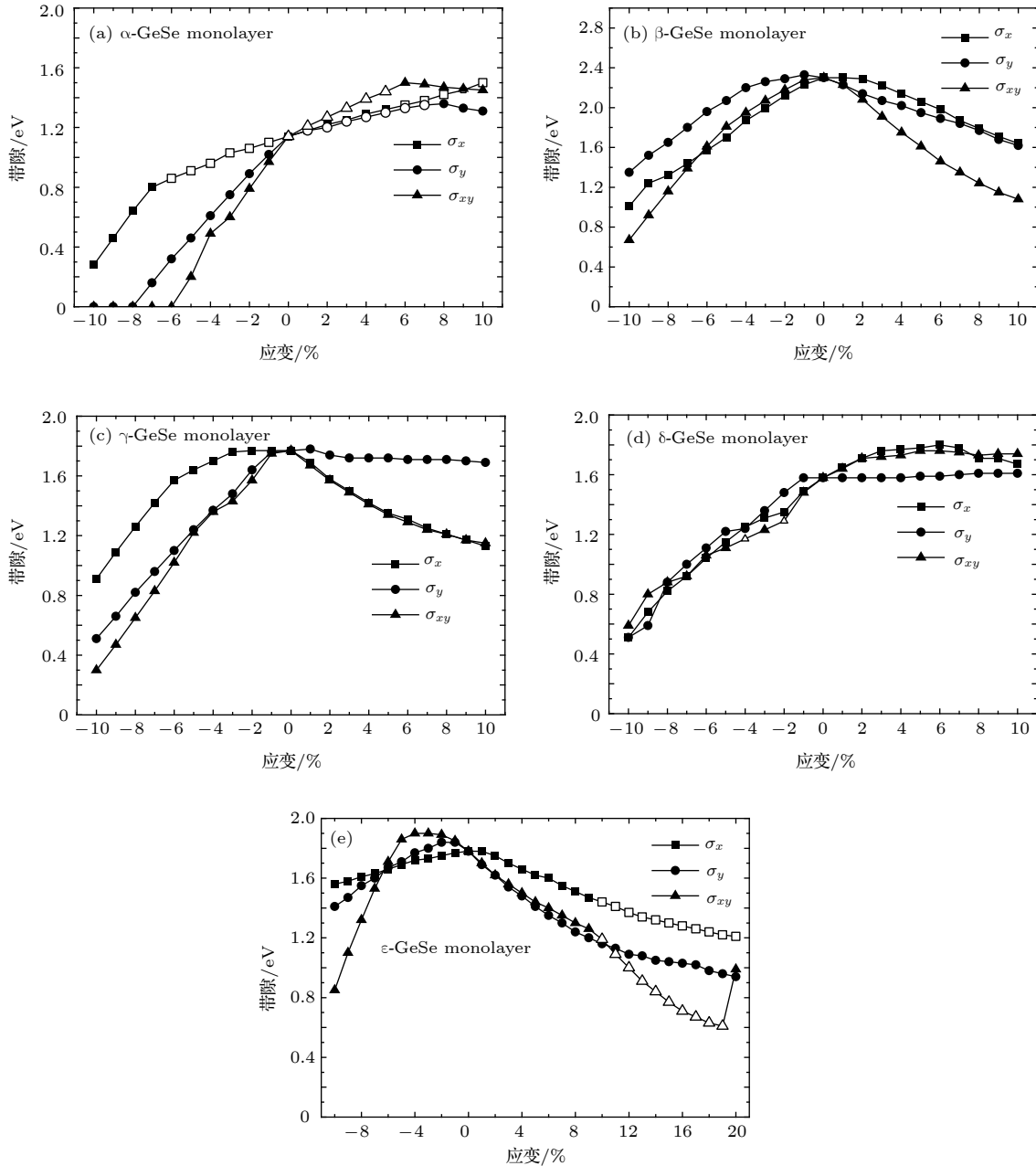


图 3 带隙随平面内应变的变化图 (方块表示沿扶手椅 ( $\sigma_x$ ) 方向的应变, 圆圈表示沿锯齿形 ( $\sigma_y$ ) 方向的应变, 三角形代表双轴 ( $\sigma_{xy}$ ) 应变, 实心和空心符号分别表示间接和直接带隙)

Fig. 3. Variation of band gap along with the applied in-plane strain (The square represents the strain along armchair ( $\sigma_x$ ) direction, while the circle represents the strain along zigzag ( $\sigma_y$ ) direction, the triangle represents the bi-axial ( $\sigma_{xy}$ ) strain, the solid and hollow symbols denote the indirect and direct band gap, respectively).

9% 的拉伸应变时, 原子  $d_1$  和  $d_2$  之间的距离随着每增加 1% 应变增加约  $0.01 \text{ \AA}$ , 角度  $\theta$  (Ge-Se-Ge) 和  $\theta$  (Se-Ge-Se) 也呈线性增加. 在此阶段单层  $\epsilon$ -GeSe 能带结构的导带在  $\Gamma$  点处能量快速减小, 并且 CBM 和 VBM 的位置保持不变. 将双轴拉伸应变继续增加到 10%, 带隙出现了间接到直接的转变. 当拉伸应变从 10% 连续增加到 19% 时, 能带结构保持直接带隙特征. 如果拉伸应变增加到

20%, 能带结构变为带隙增加的间接半导体. 从表 3 中分析可知, 当  $d_1, d_2, \theta$  (Ge-Se-Ge) 和  $\theta$  (Se-Ge-Se) 增加到一定程度时开始导致  $d_3$  减小, 带隙出现间接到直接的转换, 并且这些参数都呈现线性变化. 当拉伸应变增加到 20% 时, 带隙呈现增加并变成间接带隙. 部分不同应变条件下的能带结构如图 4(f) 和图 4(g) 所示. 结果表明, 在双轴应变条件下, 单层  $\epsilon$ -GeSe 在应力的调控下出现了从间接到直接带

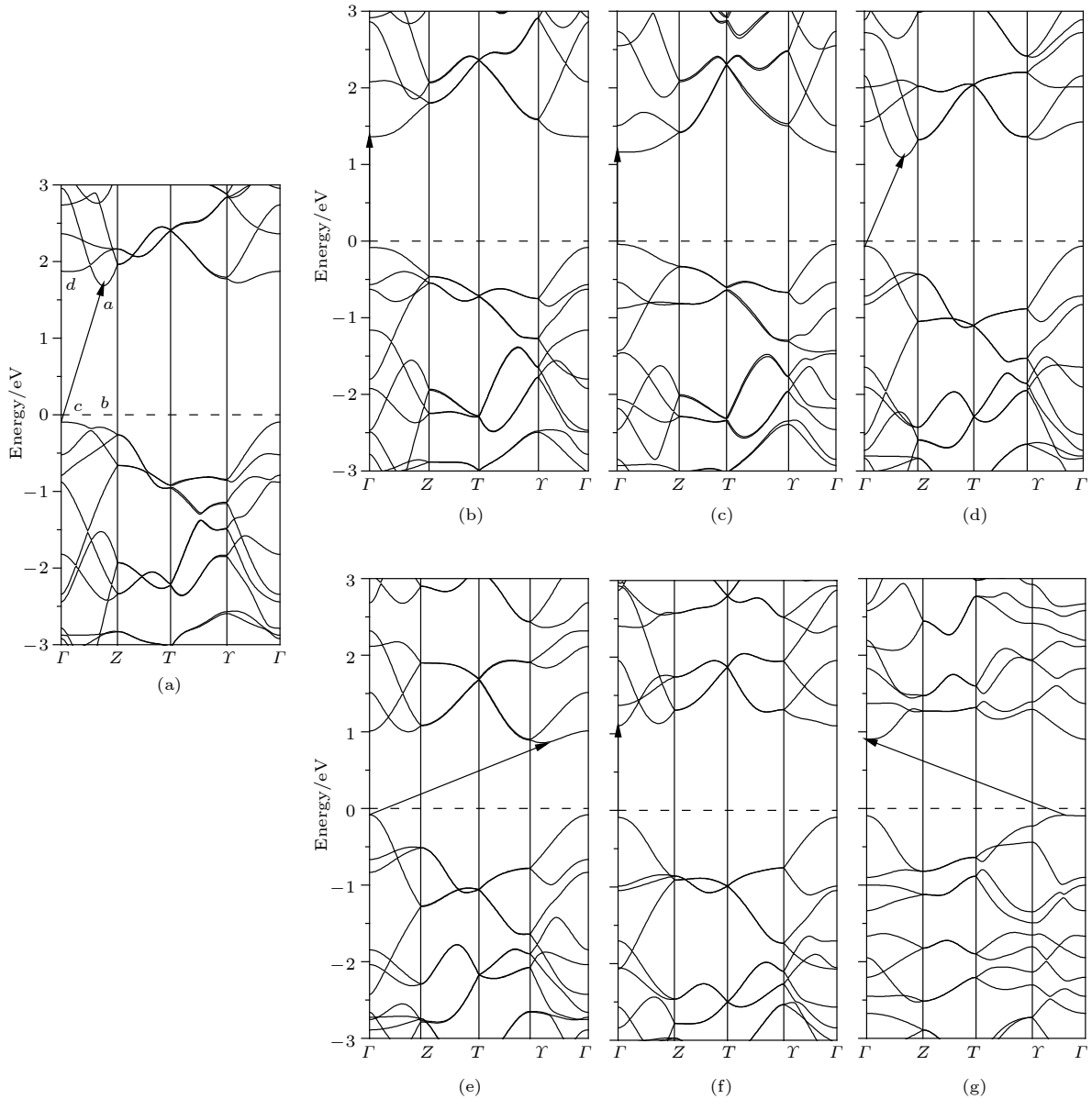


图 4 应变调控下  $\epsilon$ -GeSe 单层的能带结构 ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$  和  $\sigma_{xy}$  分别表示沿扶手椅形、锯齿形和双轴方向的应变箭头表示导带最小值 (CBM) 指向价带最大值 (VBM) 的方向) (a)  $\sigma = 0$  (图中  $a$  表示  $\epsilon$ -GeSe 的导带最小值,  $b$  表示与  $a$  相同路径点的价带点,  $c$  是  $\epsilon$ -GeSe 的价带最大值,  $d$  是与  $c$  的相同路径点的导带点); (b)  $\sigma_x = 10\%$ ; (c)  $\sigma_x = 20\%$ ; (d)  $\sigma_y = 10\%$ ; (e)  $\sigma_y = 20\%$ ; (f)  $\sigma_{xy} = 10\%$ ; (g)  $\sigma_{xy} = 20\%$

Fig. 4. Band structures of  $\epsilon$ -GeSe monolayer under applied strains ( $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_{xy}$  represent the strains along the armchair, zigzag and biaxial directions, respectively. The arrow represents the direction from the conduction band minimum (CBM) to the valence band maximum (VBM)): (a)  $\sigma = 0$  (in the figure,  $a$  represents the conduction band minimum of  $\epsilon$ -GeSe,  $b$  represents the valence band point corresponding to the same path point of  $a$ ,  $c$  is the valence band maximum of  $\epsilon$ -GeSe,  $d$  is the conduction band point corresponding to the same path point of  $c$ ); (b)  $\sigma_x = 10\%$ ; (c)  $\sigma_x = 20\%$ ; (d)  $\sigma_y = 10\%$ ; (e)  $\sigma_y = 20\%$ ; (f)  $\sigma_{xy} = 10\%$ ; (g)  $\sigma_{xy} = 20\%$ .

隙的转换, 直接带隙可调范围为 0.63—1.19 eV.

为了进一步说明  $\epsilon$ -GeSe 单层的能带受应力调控的效应, 分别计算了  $\epsilon$ -GeSe 单层在扶手椅方向、锯齿形方向和双轴方向下施加 20% 的拉伸应力下结构的振动频率. 结果表明该结构在 20% 的拉伸应力下结构具有稳定性, 具体的结构图和振动频率计算结果展示在附录材料的图 A2 和表 A1 中.

图 5 所示为  $\epsilon$ -GeSe 单层的等值面部分电荷密度图. 其中图 5(a)—(d) 分别对应于图 4(a) 的点  $a$ ,  $b$ ,  $c$  和  $d$  处的密度. 图 5 中 4 个图对比可以看出, (d) 图中该结构的 Ge 原子周围局域电荷密度较强, 由之前的分析可知,  $d$  点随着扶手椅和双轴方向上的拉伸应变的增加能量减小, 使单层  $\epsilon$ -GeSe 转变为直接带隙, 这也意味着该点在应变的调控下更加

表 3  $\epsilon$ -GeSe 沿扶手椅形 ( $\sigma_x$ )、锯齿形 ( $\sigma_y$ ) 和双轴 ( $\sigma_{xy}$ ) 方向平面应变优化后的几何参数及能隙 (负应变表示压缩应变, 正应变表示拉伸应变;  $d_1$ ,  $d_2$  和  $d_3$  (如图 1(e) 所示) 分别表示 Ge 和 Se 原子之间的距离,  $\theta_1$  表示  $\theta$  (Ge-Se-Ge) 的键角,  $\theta_2$  表示  $\theta$  (Se-Ge-Se) 的键角;  $E_g$  (eV) 表示对应应变下的带隙, (ind.) 表示间接带隙, (dir.) 表示直接带隙)

Table 3. Summary of the optimized geometric structures and energy gaps for  $\epsilon$ -GeSe under in-plane strains along the arm-chair ( $\sigma_x$ ), zigzag ( $\sigma_y$ ) and biaxial ( $\sigma_{xy}$ ) directions (Negative values of strain denote compress strains, while positive values denote tensile strains.  $d_1$ ,  $d_2$  and  $d_3$  (as shown in Fig. 1(e)) represent the distance between Ge and Se atoms, respectively.  $\theta_1$  represents the  $\theta$  (Ge-Se-Ge) bond angle.  $\theta_2$  represents the  $\theta$  (Se-Ge-Se) bond angle.  $E_g$  (eV) is the band gap under the corresponding strain, (ind.) is the indirect band gap, (dir.) is the direct band gap).

| Strain/% |               | $d_1/\text{\AA}$ | $d_2/\text{\AA}$ | $d_3/\text{\AA}$ | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $E_g/\text{eV}$ |
|----------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|-----------------|
| -10      | $\sigma_x$    | 2.68             | 2.51             | 2.60             | 85.6       | 86.7       | 1.56 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.60             | 2.58             | 2.56             | 98.2       | 85.1       | 1.41 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.60             | 2.52             | 2.52             | 89.6       | 77.8       | 0.85 (ind.)     |
| -8       | $\sigma_x$    | 2.67             | 2.51             | 2.60             | 87.4       | 87.2       | 1.61 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.61             | 2.57             | 2.57             | 97.1       | 85.8       | 1.55 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.60             | 2.52             | 2.54             | 90.2       | 80.3       | 1.32 (ind.)     |
| -6       | $\sigma_x$    | 2.67             | 2.52             | 2.60             | 89.1       | 87.8       | 1.66 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.61             | 2.56             | 2.58             | 96.3       | 86.6       | 1.67 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.61             | 2.52             | 2.56             | 90.8       | 82.8       | 1.71 (ind.)     |
| -4       | $\sigma_x$    | 2.66             | 2.52             | 2.60             | 90.9       | 88.3       | 1.72 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.62             | 2.55             | 2.59             | 95.5       | 87.5       | 1.77 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.62             | 2.53             | 2.57             | 91.7       | 85.5       | 1.90 (ind.)     |
| -2       | $\sigma_x$    | 2.65             | 2.53             | 2.60             | 92.4       | 88.8       | 1.75 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.63             | 2.55             | 2.59             | 94.8       | 88.4       | 1.84 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.64             | 2.53             | 2.59             | 92.7       | 87.4       | 1.89 (ind.)     |
| 0        | $\sigma_x$    | 2.65             | 2.54             | 2.60             | 94.1       | 89.3       | 1.78 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.65             | 2.55             | 2.60             | 95.8       | 89.7       | 1.75 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.67             | 2.54             | 2.60             | 93.3       | 90.5       | 1.62 (ind.)     |
| 2        | $\sigma_x$    | 2.67             | 2.55             | 2.60             | 95.8       | 91.3       | 1.62 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.64             | 2.56             | 2.60             | 97.2       | 90.2       | 1.66 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.69             | 2.54             | 2.60             | 93.2       | 91.6       | 1.48 (ind.)     |
| 4        | $\sigma_x$    | 2.68             | 2.56             | 2.60             | 98.0       | 92.6       | 1.50 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.63             | 2.57             | 2.61             | 99.0       | 90.2       | 1.60 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.71             | 2.54             | 2.60             | 92.8       | 92.8       | 1.35 (ind.)     |
| 6        | $\sigma_x$    | 2.70             | 2.57             | 2.60             | 100.2      | 93.7       | 1.40 (ind.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.63             | 2.59             | 2.61             | 100.8      | 90.4       | 1.51 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.71             | 2.59             | 2.60             | 102.6      | 94.9       | 1.30 (ind.)     |
| 8        | $\sigma_x$    | 2.62             | 2.60             | 2.61             | 103.5      | 89.9       | 1.44 (dir.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.74             | 2.54             | 2.60             | 92.8       | 94.1       | 1.24 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.77             | 2.54             | 2.59             | 93.0       | 95.5       | 1.16 (ind.)     |
| 10       | $\sigma_x$    | 2.73             | 2.60             | 2.60             | 105.1      | 96.1       | 1.19 (dir.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.62             | 2.61             | 2.62             | 105.5      | 90.0       | 1.37 (dir.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.80             | 2.54             | 2.59             | 92.9       | 96.8       | 1.09 (ind.)     |
| 12       | $\sigma_x$    | 2.75             | 2.61             | 2.59             | 107.7      | 97.6       | 1.00 (dir.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.61             | 2.62             | 2.62             | 108.2      | 89.4       | 1.32 (dir.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.84             | 2.53             | 2.58             | 93.2       | 98.3       | 1.05 (ind.)     |
| 14       | $\sigma_x$    | 2.77             | 2.62             | 2.58             | 110.3      | 99.4       | 0.84 (dir.)     |
|          | $\sigma_y$    | 2.60             | 2.63             | 2.63             | 110.8      | 89.0       | 1.28 (dir.)     |



表 3 (续)  $\epsilon$ -GeSe 沿扶手椅形 ( $\sigma_x$ )、锯齿形 ( $\sigma_y$ ) 和双轴 ( $\sigma_{xy}$ ) 方向平面应变优化后的几何参数及能隙 (负应变表示压缩应变, 正应变表示拉伸应变;  $d_1$ ,  $d_2$  和  $d_3$  (如图 1(e) 所示) 分别表示 Ge 和 Se 原子之间的距离,  $\theta_1$  表示  $\theta$  (Ge-Se-Ge) 的键角,  $\theta_2$  表示  $\theta$  (Se-Ge-Se) 的键角;  $E_g$  (eV) 表示对应应变下的带隙, (ind.) 表示间接带隙, (dir.) 表示直接带隙)

Table 3 (continued). Summary of the optimized geometric structures and energy gaps for  $\epsilon$ -GeSe under in-plane strains along the armchair ( $\sigma_x$ ), zigzag ( $\sigma_y$ ) and biaxial ( $\sigma_{xy}$ ) directions (Negative values of strain denote compress strains, while positive values denote tensile strains.  $d_1$ ,  $d_2$  and  $d_3$  (as shown in Fig. 1(e)) represent the distance between Ge and Se atoms, respectively.  $\theta_1$  represents the  $\theta$  (Ge-Se-Ge) bond angle.  $\theta_2$  represents the  $\theta$  (Se-Ge-Se) bond angle.  $E_g$  (eV) is the band gap under the corresponding strain, (ind.) is the indirect band gap, (dir.) is the direct band gap)

| Strain/% |               | $d_1/\text{\AA}$ | $d_2/\text{\AA}$ | $d_3/\text{\AA}$ | $\theta_1$ | $\theta_2$ | $E_g/\text{eV}$ |
|----------|---------------|------------------|------------------|------------------|------------|------------|-----------------|
| 16       | $\sigma_y$    | 2.87             | 2.53             | 2.57             | 93.4       | 100.0      | 1.03 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.78             | 2.64             | 2.57             | 112.6      | 101.7      | 0.67 (dir.)     |
|          | $\sigma_x$    | 2.60             | 2.63             | 2.63             | 113.1      | 88.8       | 1.24 (dir.)     |
| 18       | $\sigma_y$    | 2.92             | 2.52             | 2.56             | 93.5       | 102.0      | 0.98 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.79             | 2.65             | 2.55             | 115.2      | 103.7      | 0.63 (dir.)     |
|          | $\sigma_x$    | 2.59             | 2.64             | 2.64             | 115.6      | 88.3       | 1.21 (dir.)     |
| 20       | $\sigma_y$    | 2.96             | 2.51             | 2.54             | 94.1       | 103.8      | 0.94 (ind.)     |
|          | $\sigma_{xy}$ | 2.72             | 2.70             | 2.54             | 123.7      | 108.1      | 0.99 (ind.)     |

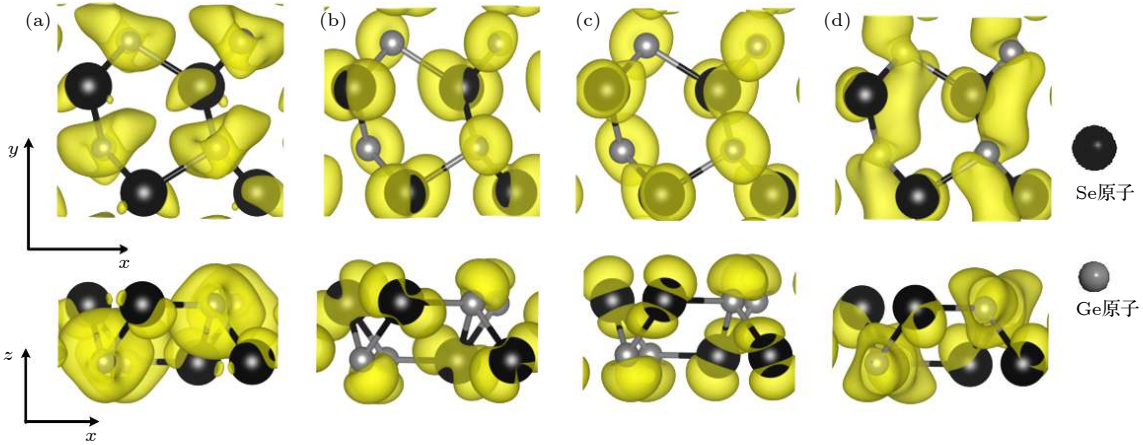


图 5 单层  $\epsilon$ -GeSe 部分电荷密度的等值面 ((a), (b), (c), (d) 分别对应于图 4(a) 中 a, b, c 和 d 所标注的点)

Fig. 5. Isosurfaces of partial charge densities of monolayer  $\epsilon$ -GeSe ((a), (b), (c), (d) are corresponding points to a, b, c and d in Fig. 4(a), respectively).

敏感的主要原因是 Ge 原子的贡献. 计算结果表明, 单层 GeSe 在平面应变调控下表现出较强的敏感性, 特别是应变调谐下的  $\epsilon$ -GeSe, 表现出更大范围变化的电子特性.

## 4 结 论

运用第一性原理计算方法, 系统研究了单层 GeSe 的 5 种同分异构体结构的稳定性和应变调控下的电子性质变化. 结果表明, 5 种同分异构体结构 ( $\alpha$ -GeSe,  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe,  $\epsilon$ -GeSe) 是热力学稳定的,  $\alpha$ -GeSe 是直接带隙半导体, 而其他 4 种同分异构体是间接带隙半导体.  $\alpha$ -GeSe 的

能带在应变下具有从间接到直接带隙的变化.  $\beta$ -GeSe 和  $\gamma$ -GeSe 在施加应变下具有可调节的间接带隙范围. 当施加双轴压缩应变时,  $\delta$ -GeSe 在  $\sigma_{xy} = -2\%$  且  $\sigma_{xx} = -4\%$  变为直接带隙. 通过沿  $\epsilon$ -GeSe 的扶手椅形方向施加 10% 的拉伸应变, 出现了从间接带隙到直接带隙的转变. 继续增加拉伸应变到 20%, 能带结构一直保持直接带隙的特征. 沿双轴方向施加 10% 拉伸应变时, 也出现了从间接带隙到直接带隙的转变. 能带结构在双轴拉伸应变增加到 19% 时一直保持直接带隙的特征. 总体来看,  $\epsilon$ -GeSe 单层在应变的调控下直接带隙可在 0.61—1.44 eV 之间调节. 相比而言,  $\epsilon$ -GeSe 在应变的调控下可调的直接带隙范围比  $\alpha$ -GeSe 更大.

附录

图 A1 为单层  $\alpha$ -GeSe 在部分应力调控下的能带结构图. 图 A1(a) 为单层  $\alpha$ -GeSe 不加应力下的能带图. 可以看出该结构是具有直接带隙的二维材料. 从图 A1(b) 和 (c) 中可以看出当施加沿扶手椅方向的拉伸或者压缩应力时都存在直接带隙到间接带隙的转变. 图 A1(d), (e) 和 (f) 分别为在锯齿形方向上施加应力后的部分能带图. 当在锯齿形方向上施加 8% 的压缩应力时带隙减小为零, 结构呈现金属性; 当施加 1% 的压缩应力和 8% 的拉伸应力时, 能带出现了直接带隙到间接带隙的转变. 图 A1(g), (h) 和

(i) 分别为在双轴方向施加应力后的部分能带图. 当双轴方向上施加 6% 的压缩应变时带隙减小为 0, 出现了半导体到金属性的转变; 当施加 1% 的压缩应力和 8% 的拉伸应力时, 能带出现了直接到间接的转变.

图 A2 为单层  $\epsilon$ -GeSe 在不同方向施加 20% 的拉伸应力下优化后的结构图. 表 A1 为单层  $\epsilon$ -GeSe 在不同方向施加 20% 的拉伸应力下的振动频率计算结果. 可以看出扶手椅、锯齿形和双轴方向施加 20% 的拉伸应力下结构的虚频占据零点能的比例分别为 0.16%, 0.02% 和 0.03%. 这一结果说明该结构在 20% 的拉伸应力下仍然具有热力学稳定性.

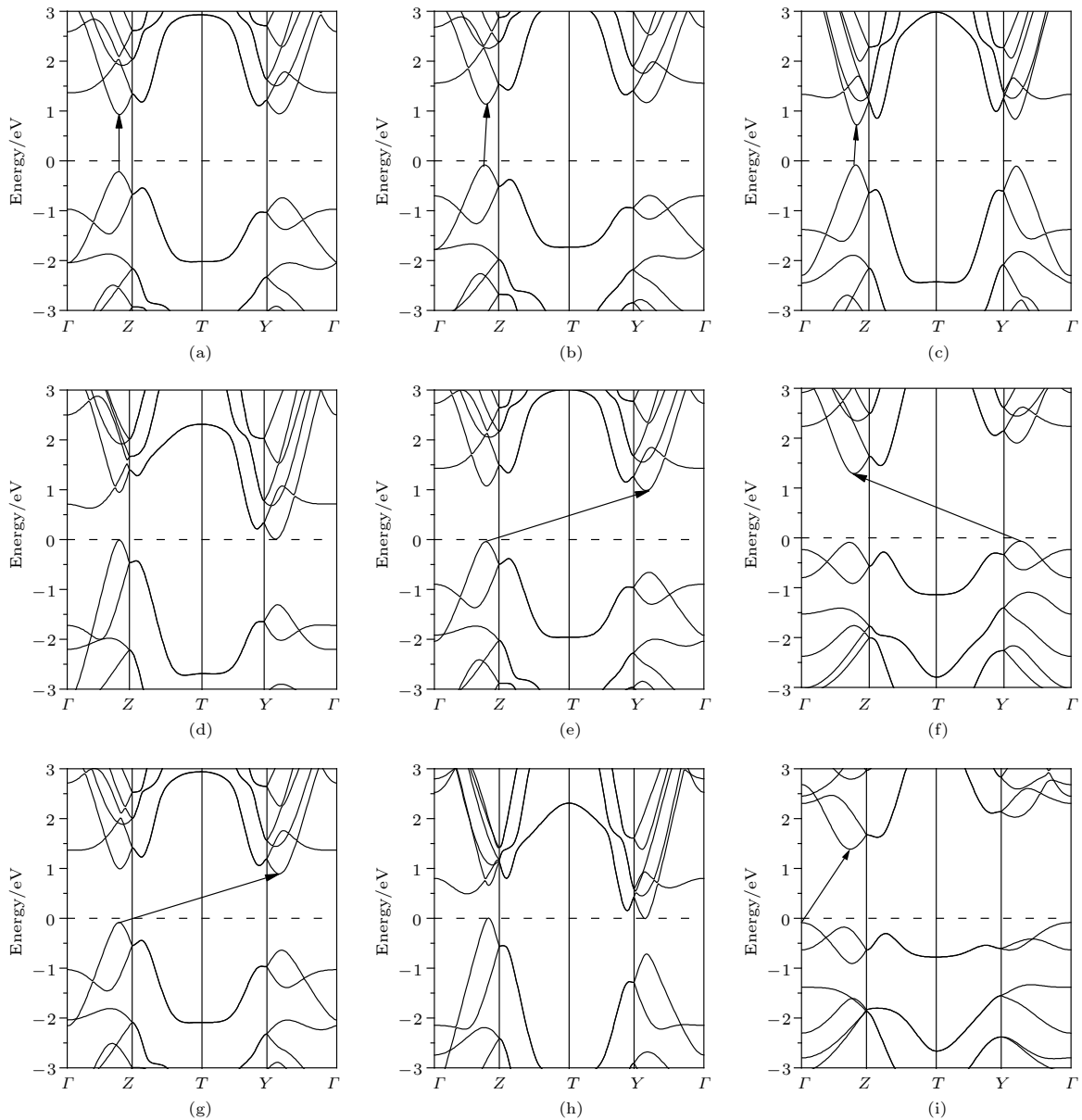


图 A1 单层  $\alpha$ -GeSe 在应变调控下能带结构 (a)  $\sigma = 0$ ; (b)  $\sigma_x = 2\%$ ; (c)  $\sigma_x = 7\%$ ; (d)  $\sigma_y = -8\%$ ; (e)  $\sigma_y = -1\%$ ; (f)  $\sigma_y = 8\%$ ; (g)  $\sigma_{xy} = -1\%$ ; (h)  $\sigma_{xy} = -6\%$ ; (i)  $\sigma_{xy} = 8\%$

Fig. A1. Band structures of  $\alpha$ -GeSe monolayer under applied strains: (a)  $\sigma = 0$ ; (b)  $\sigma_x = 2\%$ ; (c)  $\sigma_x = 7\%$ ; (d)  $\sigma_y = -8\%$ ; (e)  $\sigma_y = -1\%$ ; (f)  $\sigma_y = 8\%$ ; (g)  $\sigma_{xy} = -1\%$ ; (h)  $\sigma_{xy} = -6\%$ ; (i)  $\sigma_{xy} = 8\%$ .

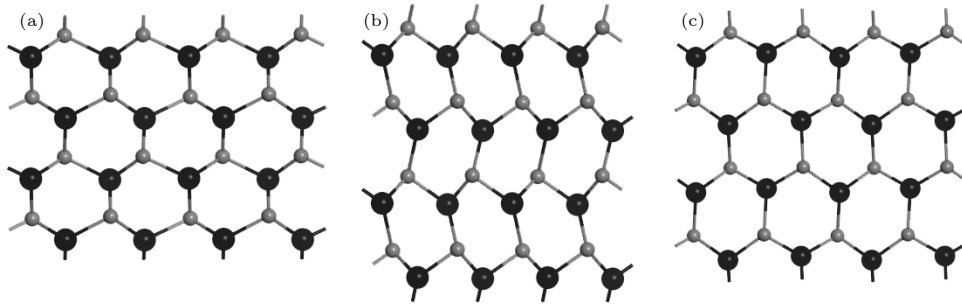


图 A2  $\epsilon$ -GeSe 单层施加 20% 拉伸应变下优化后的结构 (a) 扶手椅方向; (b) 锯齿形方向; (c) 双轴方向

Fig. A2. Optimized structures of  $\epsilon$ -GeSe monolayer under 20% tensile strain, respectively: (a) Armchair direction; (b) zigzag direction; (c) biaxial direction.

表 A1 单层  $\epsilon$ -GeSe 在施加 20% 拉伸应变下优化后的结构的振动频率的计算结果

Table A1. Calculated optimized results of vibration frequencies of  $\epsilon$ -GeSe monolayer under application of 20% tensile strain.

|                       | $\sigma_x = 20\%$ | $\sigma_y = 20\%$ | $\sigma_{xy} = 20\%$ |
|-----------------------|-------------------|-------------------|----------------------|
| $E_0/\text{meV}$      | 165.49            | 156.07            | 132.56               |
| $E_{fj_i}/\text{meV}$ | 2.650             | 0.030             | 0.005                |
| $E_{fj_i}/E_0$        | 1.60%             | 0.02%             | 0.03%                |

## 参考文献

- Zhao Y, Chen Y, Zhang Y H, Liu S F 2017 *Mater. Chem. Phys.* **189** 215
- Fiori G, Bonaccorso F, Iannaccone G, Palacios T, Neumaier D, Seabaugh A, Colombo L 2014 *Nat. Nanotech.* **9** 768
- Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotech.* **7** 699
- Ando T, Fowler A B, Stern F 1982 *Rev. Mod. Phys.* **54** 437
- Schedin F, Geim A K, Morozov S V, Hill E W, Blake P, Katsnelson M I, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 652
- Wang T H, Zhu Y F, Jiang Q 2013 *J. Phys. Chem. C* **117** 12873
- Liu L, Feng Y P, Shen Z X 2003 *Phys. Rev. B* **68** 104102
- Balandin A A, Ghosh S, Bao W, Calizo I, Teweldebrhan D, Miao F, Lau C N 2008 *Nano Lett.* **8** 902
- Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- Peng X H, Wei Q, Copple A 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085402
- Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano.* **8** 4033
- Jain A, McGaughey A J 2015 *Sci. Rep* **5** 8501
- Liang L B, Wang J, Lin W Z, Sumpster B G, Meunier V, Pan M 2014 *Nano Lett.* **14** 6400
- Kou L Z, Chen C F, Smith S C 2015 *Phys. Chem. Lett.* **6** 2794
- Reich E S 2014 *Nature* **506** 19
- Singh A K, Hennig R G 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 042103
- Huang L, Wu F G, Li J B 2016 *J. Chem. Phys.* **144** 114708
- Zhang S L, Wang N, Liu S G, Huang S P, Zhou W H, Cai B, Xie M Q, Yang Q, Chen X P, Zeng H B 2016 *Nanotechnology* **27** 274001
- Wiedemeier H, Georg H, von Schnering G 1978 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **148** 295
- Vaughn II D D, Patel R J, Hickner M A, Schaak R E 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 15170
- de Oliveira I S S, Longuinhos R 2016 *Phys. Rev. B* **94** 035440
- Bosse J L, Grishin I, Gyu Choi Y, Cheong B K, Lee S, Kolosov O V, Huey B D 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 053109
- Zhang X Y, Shen J W, Lin S Q, Li J, Chen Z W, Li W, Pei Y Z 2016 *J. Materiomics* **2** 331
- Xue D J, Liu S C, Dai C M, Chen S Y, He C, Zhao L, Hu J S, Wan L J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 958
- Liu S C, Mi Y, Xue D J, Chen Y X, He C, Liu X F, Hu J S, Wan L J 2017 *Adv. Electron. Mater.* **3** 1700141
- Sannyal A, Zhang Z Q, Gao X F, Jang J 2018 *Comp. Mater. Sci.* **154** 204
- Gomes L C, Carvalho A 2015 *Physics* **9** 2
- Fei R X, Li W B, Li J, Y L 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 237
- Zhang S L, Liu S G, Huang S P, Cai B, Xie M Q, Qu L H, Zou Y S, Hu Z Y, Xu X C, Zeng H 2015 *Sci. China: Mater.* **58** 929
- 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
- von Rohr F O, Ji H, Cevallos F A, Gao T, Ong N P, Cava R J 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 2771
- Gomes L C, Trevisanatto P E, Carvalho A, Rodin A S, Neto A C 2016 *Phys. Rev. B* **94** 155428
- Mao Y L, Xu C S, Yuan J M, Zhao H Q 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 6929
- Mao Y L, Long L B, Yuan J M, Zhong J X, Zhao H Q 2018 *Chem. Phys. Lett.* **706** 501
- Ersan F, Arkin H, Aktürk E 2017 *RSC Adv.* **7** 37815
- Xu Y F, Zhang H, Shao H Z, Ni G, Li J, Lu H L, Zhang R J, Peng B, Zhu Y Y, Zhu H Y, Soukoulis C M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 245421
- Hu Y H, Zhang S L, Sun S F, Xie M Q, Cai B, Zeng H B 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 122107
- Ong Z Y, Cai Y Q, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 25272
- Ni Z H, Yu T, Lu Y H, Wang Y Y, Feng Y P, Shen Z X 2008 *ACS Nano* **2** 2301

- [41] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169  
 [42] Hafner J 2008 *J. Comp. Chem.* **29** 2044  
 [43] Segall M D, Lindan P J, Probert M A, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys.: Condensed Mat.* **14** 2717  
 [44] Clark S J, Segall M D, Pickard C J, Hasnip P J, Probert M I, Refson K, Payne M C 2005 *Z. Krist.-Cryst. Mater.* **220** 567  
 [45] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865  
 [46] White J A, Bird D M 1994 *Phys. Rev. B* **50** 4954  
 [47] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207  
 [48] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188  
 [49] Mao Y L, Ben J, Yuan J M, Zhong J X 2018 *Chem. Phys. Lett.* **705** 12  
 [50] Lu Y K 2010 *M. S. Thesis* (Taiyuan: University of Science & Technology) (in Chinese) [鲁源坤 2010 硕士学位论文 (山西: 太原科技大学)]

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

Zuo Bo-Min<sup>1)</sup> Yuan Jian-Mei<sup>2)†</sup> Feng Zhi<sup>2)</sup> Mao Yu-Liang<sup>1)‡</sup>

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

2) (School of Mathematics and Computational Science, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

( Received 25 December 2018; revised manuscript received 30 March 2019 )

### Abstract

Using first-principles calculations, we investigate the stability and electronic properties of five isomers of two-dimensional (2D) GeSe monolayer under in-plane strain. Our calculated results show that the five isomers of GeSe monolayer are all stable. It is found that the  $\alpha$ -GeSe has a direct band gap, while each of the  $\beta$ -GeSe,  $\gamma$ -GeSe,  $\delta$ -GeSe and  $\varepsilon$ -GeSe possesses an indirect band gap. By applying compressive or tensile uniaxial and biaxial strain to the five GeSe isomers, the indirect-to-direct transition in band gap is found. In the  $\alpha$ -GeSe, the changes from indirect-to-direct and semiconducting-to-metallic are both found under an applied strain. In the 2D  $\beta$ -GeSe and  $\gamma$ -GeSe, an adjustable range of indirect band gap under strain is found. Moreover, a direct band gap in the  $\delta$ -GeSe is found separately under the biaxial compression strain of  $\sigma_{xy} = -2\%$  and  $\sigma_{xy} = -4\%$ . By applying a tensile strain of 10% along the armchair direction in  $\varepsilon$ -GeSe, a transition from an indirect to direct band gap occurs. When the tensile strain is continuously increased to 20%, the band structure of  $\varepsilon$ -GeSe maintains direct character. This direct band gap can be tuned from 1.21 eV to 1.44 eV. When 10% tensile strain is applied along the biaxial direction, the transition in band gap from indirect-to-direct also occurs. Our results indicate that the direct band gap can be tuned from 0.61 eV to 1.19 eV when the tensile strain is increased from 10% to 19% in  $\varepsilon$ -GeSe.

**Keywords:** first-principles, monolayer GeSe, strain, electronic property

**PACS:** 31.15.-p, 31.15.A-, 31.15.ae

**DOI:** 10.7498/aps.68.20182266

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11471280), the Research Foundation of Education Bureau of Hunan Province, China (Grant No. 17A207), and the Natural Science Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2018JJ2130).

† Corresponding author. E-mail: yuanjm@xtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: ylmiao@xtu.edu.cn