

拉伸形变及电场作用对黑磷烯吸附Si原子电学特性影响的密度泛函理论研究

卫琳 刘贵立 王家鑫 穆光耀 张国英

Density functional theory study on influence of tensile deformation and electric field on electrical properties of Si atom adsorbed on black phosphorene

Wei Lin Liu Gui-Li Wang Jia-Xin Mu Guang-Yao Zhang Guo-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 216301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210812

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210812>

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

变形及电场作用对石墨烯电学特性影响的第一性原理计算

First-principles calculation of effects of deformation and electric field action on electrical properties of Graphene

物理学报. 2018, 67(7): 076301 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172491>

缺陷与掺杂共存的黑磷烯甲醛传感行为的电子理论

Electronic theoretical study on sensing behaviors of defects and doping coexistence of black phosphorene to formaldehyde

物理学报. 2020, 69(23): 237101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200990>

扭转形变对石墨烯吸附O原子电学和光学性质影响的电子理论研究

Electron-theoretical study on the influences of torsional deformation on electrical and optical properties of O atom absorbed graphene

物理学报. 2017, 66(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.66.246301>

离子凝胶薄膜栅介石墨烯场效应管

Graphene-based field effect transistor with ion-gel film gate

物理学报. 2019, 68(9): 097301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190058>

基于生物阻抗谱的舌体肿瘤组织识别方法

Tongue tumor tissue recognition based on bioelectrical impedance spectroscopy

物理学报. 2021, 70(15): 158704 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210297>

He离子辐照对石墨烯微观结构及电学性能的影响

Effect of He ion irradiation on microstructure and electrical properties of graphene

物理学报. 2020, 69(1): 016101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191344>

拉伸形变及电场作用对黑磷烯吸附 Si 原子电学特性影响的密度泛函理论研究*

卫琳¹⁾ 刘贵立^{1)†} 王家鑫¹⁾ 穆光耀¹⁾ 张国英²⁾

1) (沈阳工业大学建筑与土木工程学院, 沈阳 110870)

2) (沈阳师范大学物理学院, 沈阳 110034)

(2021 年 4 月 27 日收到; 2021 年 7 月 1 日收到修改稿)

构建了覆盖度为 2.778% 的黑磷烯吸附硅原子模型, 基于密度泛函理论计算了模型的电子特性, 并通过应力及电场对其电子特性进行调控. 研究表明: 当前研究的覆盖度下, Si 原子的吸附导致黑磷烯几何对称性被破坏, 加剧了体系内的电荷转移, 完成轨道再杂化. 使黑磷烯带隙消失, 实现了其由半导体向准金属的转变. 其稳定的吸附位是位于 P 原子环中间的 H 位. 拉伸和电场均降低了黑磷烯体系稳定性. 拉伸形变使黑磷烯吸附 Si 原子结构打开带隙, 且带隙与形变量成正比, 实现对其带隙的调控. 电场与拉伸共作用下, 电场的引入使黑磷烯吸附 Si 原子带隙变窄且完成体系由直接带隙向间接带隙的转变. 带隙依旧随形变量增加而增加. 吸附 Si 原子的黑磷烯体系带隙可调性高于未吸附体系, 且易于实现带隙的稳定调控.

关键词: 黑磷烯, 电学特性, 电场作用, 拉伸形变

PACS: 63.20.dk, 68.43.Bc, 71.15.Mb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.70.20210812

1 引言

黑磷烯是一种二维层状半导体材料, 它具有高载流子迁移率、高开/关比、强各向异性等性质^[1-12], 在热电、光电、能量储存、传感器和场效应晶体管等领域有着广泛的应用前景.

从原子层面讲, 硅的化合价半径类似于磷的化合价半径, 且两原子相对原子质量接近, 使得两者之间具有很多联系. 黑磷烯作为磷单质的二维材料, 与硅这种元素相结合亦有许多应用. 首先是有关黑磷烯的制备方面. 从由最初的机械剥离方法^[13,14]到近期报道的一种在硅基底上生长高结晶性黑磷薄膜的新方法, 黑磷烯在生产制备方面取得了极大地进展. Rajabali 等^[14,15]通过激光激发

在硅衬底上形成高度结晶的薄片来形成磷烯. Xu 等^[16]通过气相生长策略在绝缘硅衬底上直接生长大规模晶体黑磷烯薄膜. 这种直接在硅衬底上生长的黑磷烯具有层数少、制造面积大、稳定性强、可调性强等优点.

其次是黑磷烯在等离子体方面的应用^[17,18]. Prajapati 等^[19]利用硅-黑磷-TDMC 涂层表面等离子体共振生物传感器提高灵敏度. Kumar 等^[20]探讨了硅混合黑磷纳米结构表面等离子共振生物传感器的灵敏度. Kumar 等^[21]采用五层黑磷-硅基隧道场效应晶体管克服热离子限制.

再次是黑磷烯在硅基电池方面的应用. 硅基材料用作阳极的硅基锂离子电池在使用和制造过程中存在一些弊端, 如材料粉碎、活性材料晶粒间导电损失^[22,23]、活性物质损失等^[22,24]. 这些缺陷制约

* 国家自然科学基金 (批准号: 51371049)、辽宁省自然科学基金 (批准号: 20102173) 和辽宁省教育厅计划 (批准号: LZGD2019003) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: garylll@sina.com

了硅基锂离子电池的发展. 而黑磷烯由于其特殊性能 [25–28], 在能量存储器件中具有应用前景. Zhang 等 [27] 报道了锂离子在磷烯中的扩散速度很快, 在硅阳极中引入磷烯有望促进锂离子的吸收. Park 和 Sohn [29] 的研究表明多层黑磷-碳复合材料用作电池表现出优异的循环性能. 一些研究者 [30–34] 将磷掺杂到作为硅基电池材料的硅晶格中进行研究, 结果表明磷是改善锂离子电池中硅阳极电化学反应性能的有效方法. Peng 等 [35] 从石墨烯等纳米结构碳质材料表面封装中得到启发, 使用单层黑磷烯包覆硅颗粒来提升硅基负极材料的电化学性能.

由此可见, 磷烯与硅相结合的应用较为广泛, 在硅基底上生长黑磷烯时, 衬底硅对其电子性质有着不可忽视的影响. 当黑磷用作等离子体传感器及晶体管时, 硅层和黑磷层直接接触, 其层间影响对传感器灵敏度和场效应晶体管影响较大. 在黑磷烯用于包覆硅基锂离子电池阳极材料硅时, 两者相互接触. 所以研究硅原子与黑磷之间的相互作用十分必要. 目前, 使用第一性原理方法对磷烯与硅之间的研究仅局限于掺杂方面, Shojaei 等 [36] 研究了硅掺杂单层和双层磷烯纳米带中的硅-硅键效应. 结果表明: 双层磷烯纳米带掺杂硅后, 结构都变成了间接间隙半导体. Olmedo 等 [37] 研究了硅掺杂的磷烯纳米片物性, 结果表明, 掺杂使几何结构改变, 磷烯纳米片带隙减小. 但以上研究均基于实验方法, 侧重黑磷烯制备及应用方面, 并非直接探寻黑磷烯与硅原子之间的相互作用. 仅有的几个理论模拟也均为硅原子掺杂黑磷烯物性研究, 而层间接触、包覆材料等则需要通过吸附特性进行深入研

究. 目前, 有关黑磷烯吸附 Si 原子的研究未见报道. 所以本文基于第一性原理研究黑磷烯吸附硅原子的电子特性, 并期望对其电子特性实现稳定调控. 希望该研究对于硅电池、半导体器件、等离子体生物传感器有指导作用.

2 理论模型与计算方法

构筑单层黑磷烯材料, 研究吸附 Si 原子对其电子特性的影响. 通过对黑磷单胞进行修剪得到二维黑磷烯的单晶结构, 其原胞中含有 4 个磷原子, 晶体结构属于正交晶系 (orthorhombic), 空间族群为 CMCA (No.64), 如图 1(a) 中的蓝色区域所示, 其中 a 和 b 代表晶格常数. 将原胞沿黑磷烯面内基矢 a 和 b 方向扩展 3 倍, 建立 $3 \times 3 \times 1$ 的单层黑磷超胞, 用来表示黑磷烯平面. 在垂直单层黑磷超胞的晶面方向上设置 15 Å 的真空层以消除相邻层间的相互作用, 模型主视图、俯视图、侧视图和晶胞结构示意图如图 1 所示. 图中 Δc 表示单层黑磷的垂直层内间距, d_1 和 d_2 为所标记的 P–P 键键长, α 与 β 为黑磷原子间键角. 文中所有密度泛函理论计算均采用 Material Studio (MS) 软件中的 CASTEP 模块 [38] 进行. 采用 GGA-PBE 泛函进行处理 [39], 由于广义梯度近似 (GGA) 低估了带隙, 因此带结构采用杂化泛函 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06) [40] 进行计算. 黑磷烯超胞的整体能量收敛性测试过程中, 平面波截断能设置为 400 eV [41–43], 布里渊区 K 点网格设置为 $3 \times 3 \times 3$. 几何优化参数设置为: 自洽场迭代收敛判据为 2.0×10^{-6} eV; 结构优化的收敛判据为 0.02 eV/Å.

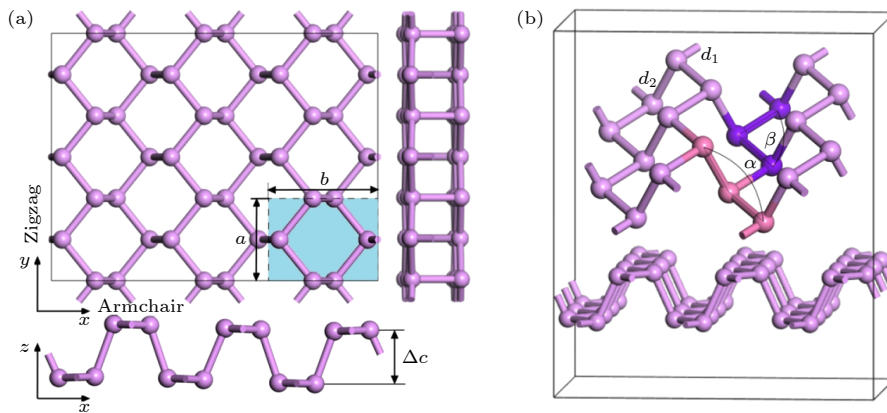


图 1 本征黑磷烯模型 (a) 黑磷烯的主视图、俯视图、侧视图; (b) 黑磷烯结构示意图

Fig. 1. Intrinsic black phosphorene model: (a) Front view, top view, and side view of black phosphorene; (b) schematic diagram of the structure of black phosphorene.

首先对黑磷烯原胞进行几何结构优化, 结构优化后其晶格常数 $a = 3.313 \text{ \AA}$, $b = 4.374 \text{ \AA}$, 与文献 [44–48] 相符. 然后对扩展后的黑磷烯超胞进行结构优化, 优化后的黑磷烯片层厚度 $\Delta c = 2.093 \text{ \AA}$, 与文献 [46] 的模拟结果 2.110 \AA 相比误差为 0.081% ; P–P 原子的键长 $d_1 = 2.210 \text{ \AA}$, $d_2 = 2.230 \text{ \AA}$, 与文献 [44, 48] 的结果相符; 键角 $\alpha = 103.016^\circ$, $\beta = 98.539^\circ$ 与文献 [48, 49] 的模拟结果非常接近, $\angle\alpha$ 与文献 [50] 所得的角度 102.31° 相比误差为 0.69% . 说明本文参数设置合理.

形变和电场会影响材料的稳定性, 通常较大的形变会导致稳定性降低, 单原子结合能的定义式 [51–55] 为

$$E_b = (E_{BP} - n_p E_p) / n, \quad (1)$$

其中 E_{BP} 为黑磷的总能量, E_p 为单个磷原子的能量, n_p 为晶胞中磷原子的数目. 结合能为负值表明原子从孤立状态变成结合态会放出能量, 放出的能量越大, 结合物越稳定. 若结合能为正值, 该物质不能稳定存在.

此时黑磷吸附体系的吸附能 E_{ad} [56] 可以表示为

$$E_{ad} = E_{Si} + E_{BP} - E_{Si+BP}. \quad (2)$$

式中, E_{Si} 为单个 Si 原子的能量, E_{BP} 为黑磷烯体系 (包括本征、拉伸、电场作用的黑磷烯体系) 的能量, E_{Si+BP} 为吸附 Si 原子后体系的能量. 吸附能越大吸附越稳定, 若吸附能为负, 则不能吸附.

3 计算结果与分析

3.1 本征黑磷烯电子特性

根据 (1) 式得到的单原子结合能为 -5.774 eV . 计算黑磷电子态密度时, 布里渊区积分采用 Monk-

horst-Pack 特殊 K 点对全布里渊区求和, 能带计算高对称 K 点路径为 $\Gamma (0, 0, 0) \rightarrow Y (0, 0.5, 0) \rightarrow L (0.5, 0.5, 0) \rightarrow X (0.5, 0, 0) \rightarrow \Gamma (0, 0, 0)$. 从图 2 可以看出, 纯单层黑磷晶体价带顶 (VBM) 出现在 Γ 点, 导带底 (CBM) 非常靠近 Γ 点. 体现为近直接带隙半导体, 这点与文献 [57, 58] 得到的结论相同. 其带隙显示为 1.578 eV , 与文献 [48, 59–63] 相同. 态密度 (DOS) 图表明黑磷烯在导带内及价带高能级部分能级主要由 P 原子的 p 轨道贡献, 而价带的低能级区主要由 P 原子的 s 轨道主导.

3.2 吸附 Si 原子前后黑磷烯体系物性变化

3.2.1 黑磷烯吸附 Si 原子模型建立及吸附特性分析

在优化好的黑磷烯超胞结构 P 原子层上方吸附 Si 原子. 考虑图 3 所示的顶位 (T)、桥位 (B) 和空位 (H) 3 个吸附位. 为了方便表述, 将黑磷烯吸附 Si 原子超晶胞体系中的磷原子依次编号, 如图 3(c) 所示. 对吸附体系来说, 吸附原子的百分比的影响非常重要 [64]. 选取吸附位 H, 建立了覆盖度为 2.778% , 5.556% 和 8.333% 的黑磷烯吸附 Si 原子体系结构模型, 在结构优化的基础上进行了电子特性计算. 结果表明吸附原子 Si 的覆盖度对于黑磷烯电子特性有着巨大影响, 覆盖度由 2.778% 增加到 5.556% 时, 带隙由 0 锐增为 0.731 eV , 之后覆盖度增加为 8.333% 时, 黑磷吸附体系带隙又减小到 0.216 eV . 由于覆盖度为 2.778% 的黑磷烯吸附 Si 原子模型使带隙改变较为明显, 引发了其由半导体至准金属的改变, 研究意义较大. 所以如未特殊说明, 本文接下来的计算均选取覆盖度为 2.778% 的黑磷烯吸附 Si 原子模型, 即超胞内含有 1 个 Si 原子和 36 个 P 原子.

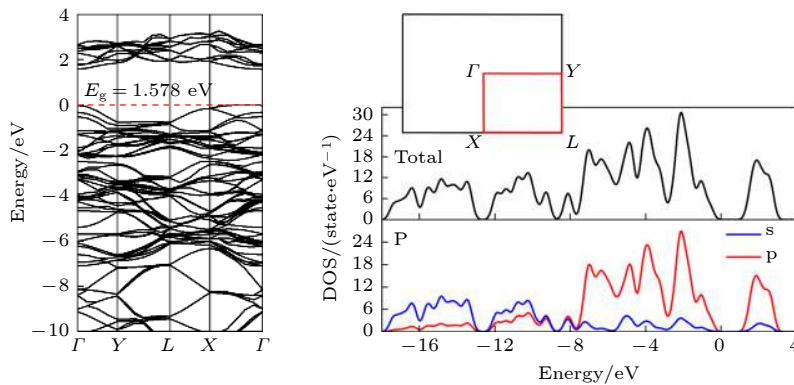


图 2 黑磷烯能带结构和 DOS
Fig. 2. Band structure and DOS of black phosphorene.

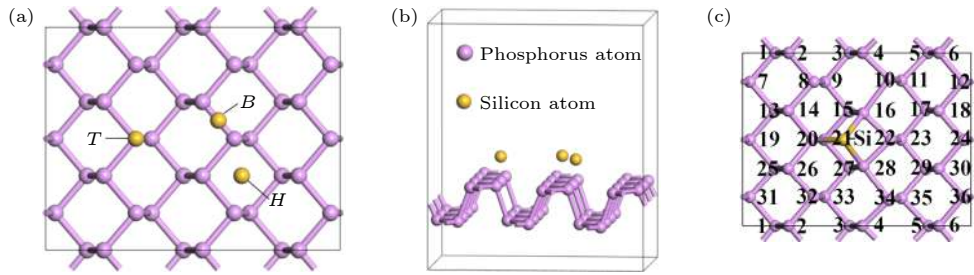


图3 黑磷烯吸附 Si 原子模型 (a) 主视图; (b) 示意图; (c) P 原子编号示意图

Fig. 3. Si adsorbed on black phosphorene model: (a) Main view; (b) diagrammatic sketch; (c) numbering diagram of P atom.

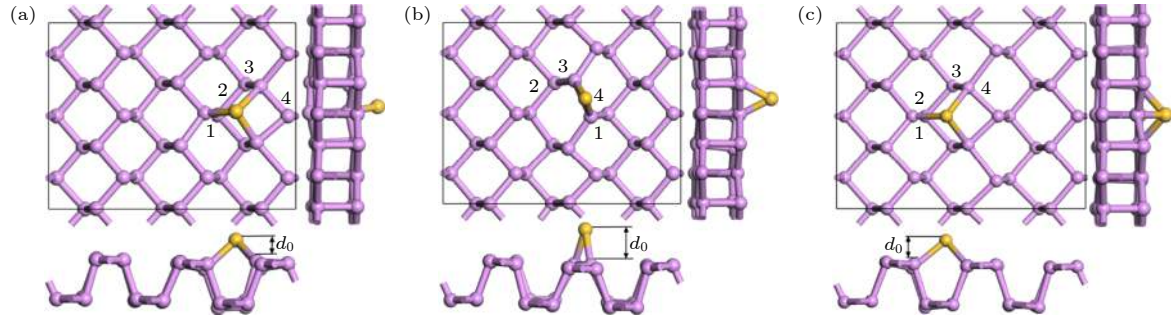


图4 黑磷烯吸附 Si 原子模型几何优化结构 (a) T 位; (b) B 位; (c) H 位

Fig. 4. Geometry optimization of Si adsorbed on black phosphorene model: (a) T site; (b) B site; (c) H site.

表1 吸附原子所在原子环的 P—P 键键长与 Si 原子吸附高度

Table 1. Relationship between P—P bond length and Si adsorption height.

吸附位	P—Si/ Å	P—P(1)/Å	P—P(2)/Å	P—P(3)/Å	P—P(4)/Å	d_0 /Å
T	2.283	2.214	2.206	2.206	2.207	1.138
B	2.236	2.256	2.186	2.236	2.212	1.880
H	2.312	2.221	2.200	2.204	2.230	1.160

黑磷烯吸附 Si 原子几何优化后的结构如图 4 所示. 可以看出 Si 原子吸附在黑磷烯上后, 吸附原子附近的黑磷烯平面略微向下凹陷, 对 Si 原子形成略微包裹的趋势. 根据 (2) 式计算了体系的吸附能, T 位吸附能为 3.507 eV, B 位为 2.751 eV, H 位为 3.657 eV, 均属于可逆化学吸附. 可知当 Si 原子吸附在 P—P 原子环中间的 H 位时体系能量最小, 吸附能最大, 表示 Si 原子吸附在黑磷烯表面越稳定. 将吸附高度 d_0 定义为 Si 原子到 BP 表面的垂直距离. 为表征其吸附特性及成键稳定性, 将最短 P—Si 键键长, 吸附原子 Si 所在 P 原子环上的 4 个 P—P 键键长和吸附高度列于表 1. 结合图 4 的结构优化图和表 1 可以看出, Si 原子吸附在黑磷烯的 B 位上键长改变最大, 几何形变最强烈, 吸附高度最高. 吸附能也表明此结构稳定性最弱. 几何优化后, 在黑磷烯上 T 位吸附的 Si 原子被自动优化到 H 位上. 两个模型的键长相差不大, 几何结构相似, 吸附能相近. 因此, 后续的计算都将 Si 原子吸

附在黑磷烯的 H 位.

3.2.2 黑磷烯吸附 Si 原子电子特性

图 5 和图 6 展示了本征黑磷烯和黑磷烯吸附 Si 原子的能带和态密度结构. 可以看出 Si 原子吸附在黑磷烯上的 T, B 和 H 位上时, 带隙分别为 0.055, 0.072 和 0 eV. T 位和 B 位吸附的黑磷烯体系带隙均为间接带隙且小于 0.1 eV, 体现出准金属特性. H 位吸附体系导带和价带之间发生重叠, 禁带消失, 电子可以无障碍地达到导带.

为了探究 H 位的 Si 吸附使黑磷烯结构禁带消失的机理, 研究了吸附体系每一个 P 原子在费米能级附近的 DOS 贡献, 并将贡献较多的原子按照图例颜色在模型中依次显示, 如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 在费米能级处, 不完全是 Si 原子的贡献, 大部分是黑磷烯本身的贡献, 按照贡献由大到小排列依次为 $P_{10, 34} > P_{16, 28} > Si > P_5 > P_{22} > P_{20} > P_{14, 26} > P_4$. 其余原子贡献低于 0.05 eV, 固

此处不予讨论. P 原子的分波态密度 (PDOS) 曲线表明, 吸附 Si 原子后的黑磷烯在结构上仍然具有对称性, $P_{10, 16, 14}$ 与 $P_{34, 28, 26}$ 的 DOS 曲线重合. 贡献较高的 P 原子集中在吸附原子附近沿 zigzag 方向的一排 P 原子 (即图 7 中编号为 4, 10, 16, 28 和 34 的一排磷原子). 为了从几何构型、成键、轨

道重叠等方面解释禁带消失的原因, 接下来给出了费米能级处 DOS 贡献较多的 P 原子间键长、Mulliken 键级, 所有 P 原子的电荷布居数, 以及吸附体系的电荷差分密度及电荷密度.

表 2 列出了 P 原子间键长及键级. 从几何构型来说, Si 原子的吸附改变了黑磷烯的局域结构,

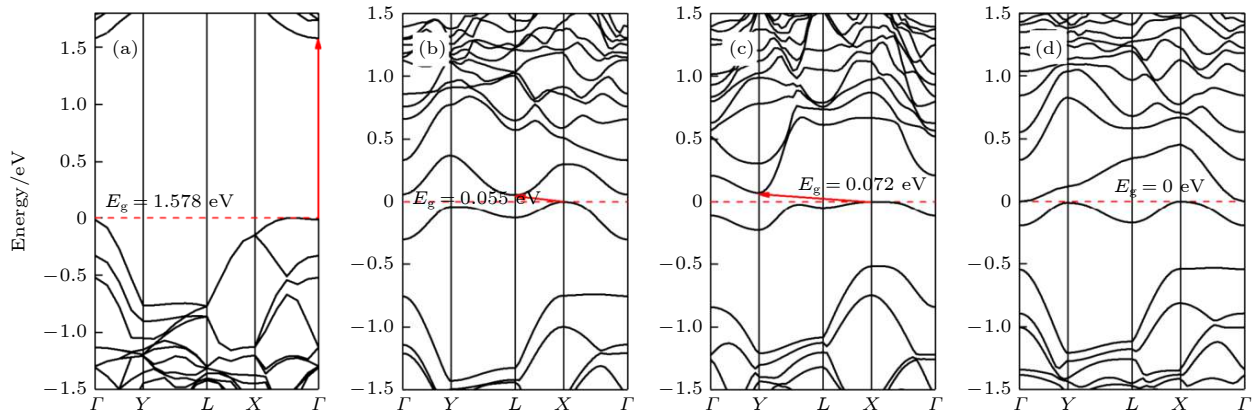


图 5 黑磷烯体系能带结构 (a) 本征黑磷烯; (b) T 位吸附; (c) B 位吸附; (d) H 位吸附

Fig. 5. Band structure of black phosphorene system: (a) Intrinsic black phosphorene; (b) T site adsorption; (c) B site adsorption; (d) H site adsorption.

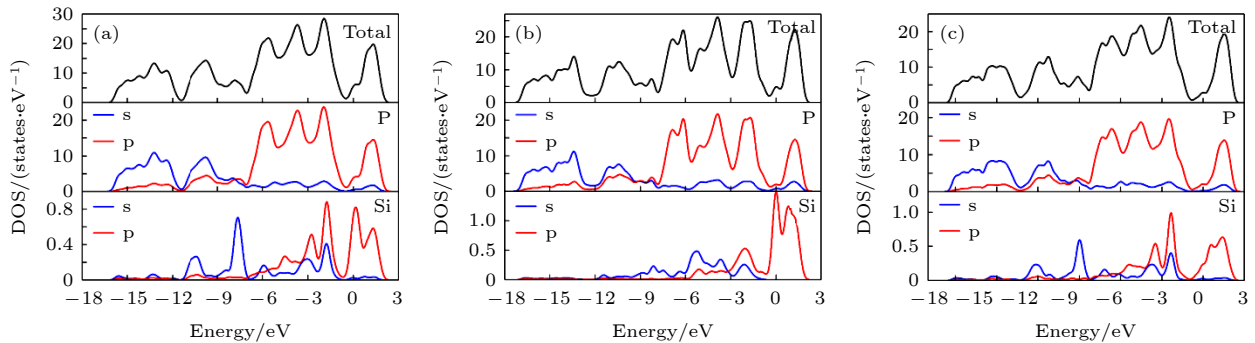


图 6 黑磷烯吸附体系 DOS (a) T 位; (b) B 位; (c) H 位

Fig. 6. The DOS of Si adsorbed on black phosphorene system: (a) T site; (b) B site; (c) H site.

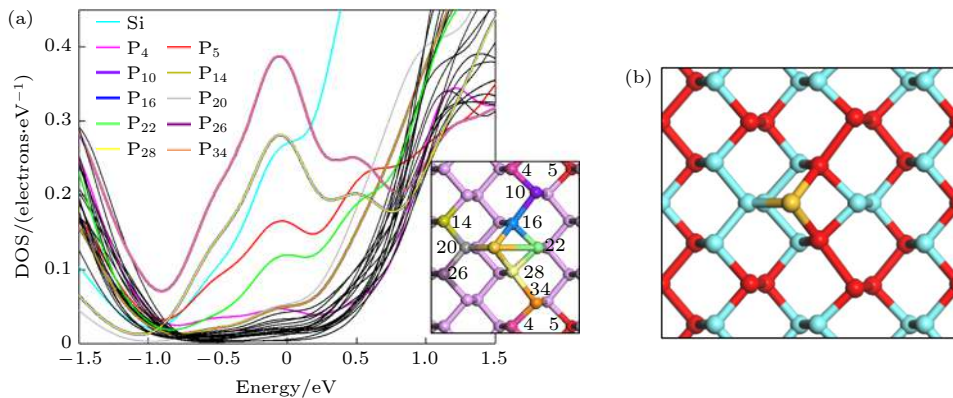


图 7 (a) 单个 P 原子 DOS 图; (b) P 原子得失电子示意图; 红色球体代表得到电子的 P 原子, 蓝色球体代表失去电子的 P 原子
Fig. 7. (a) DOS diagram of single P atom; (b) schematic diagram of gain and loss of electrons of P atom. The red sphere represents the P atom that gets electrons, and the blue sphere represents the P atom that loses electrons.

表 2 P 原子间键长及键级

Table 2. Bond length and bond order between P atoms.

	$P_4-P_{10}, P_{34}-P_4$	$P_{10}-P_{16}, P_{28}-P_{34}$	$P_{16}-P_{22}, P_{22}-P_{28}$	本征P-P	$P_{16, 28}-Si$	$P_{20}-Si$
键长/Å	2.162	2.497	2.210	2.210	2.331	2.312
键级	0.48	1.00	0.45	0.47	0.42	0.33

表 3 P 原子的 Mulliken 电荷布居数

Table 3. Mulliken charge population of P atom.

原子编号	$P_{10, 34}$	$P_{16, 28}$	$P_{11, 35}$	$P_{8, 12, 13, 25, 32, 36}$	$P_{1, 7, 9, 17, 24, 29, 31, 33}$	$P_{2, 15, 18, 19, 23, 27, 30}$	$P_{3, 4, 14, 26}$	$P_{5, 22}$	P_6	P_{20}	P_{21}	Si
Total/ e	5.10	5.06	5.04	5.02	5.01	4.99	4.98	4.97	4.96	4.94	4.93	3.78
Charge/ e	-0.10	-0.06	-0.04	-0.02	-0.01	0.01	0.02	0.03	0.04	0.06	0.07	0.22

吸附原子附近的 P 原子位置及原子间键长改变剧烈. 吸附破坏了黑磷烯 armchair 方向的原始对称性, 但是仍旧保留了其 zigzag 方向的部分对称性. 过吸附原子沿 x 方向做轴线, 黑磷烯的上半部分与下半部分几何形状完全一致. 这点也与 DOS 得到的结论一致. 正是由于 armchair 方向的原始对称性被破坏, 黑磷烯平面发生小范围形变, P-P 键键长与键角变化, 导致磷原子间 σ 轨道重叠程度改变. 再杂化作用使得其电子特性变化, 禁带消失.

将吸附体系中磷原子 Mulliken 电荷布居数列于表 3, 图 8 和图 9 显示了体系的电荷差分密度和电荷密度. 结合图表对电荷转移及成键类型进行分析. 从表 3、图 8 和图 9 可以看出, Si 原子吸附到黑磷烯表面, 失去了 $0.22e$ 的电子, 全都转移到了黑磷烯上. Si 附近的 3 个 P 原子 $P_{16, 28}$ 和 P_{20} 的电荷布居数分别为 $-0.06e$ 和 $0.06e$, 表明它们得到和失去电子的数量为 $0.06e$. 通过电荷差分密度图及电荷密度图也可证实, P 原子与 Si 原子相互之间有强烈的电子迁移, 成键离子性很强. 磷原子中电子改变最为剧烈的原子当属 P_{10} 和 P_{34} , 它们得到的电子数量为 $0.1e$. 这点也体现在差分电荷密度和电荷密度图中, $P_{10}-P_{16}$ 和 $P_{28}-P_{34}$ 之间几乎无电子转移, 离子性很弱. 这可能是由于吸附 Si 原子后, $P_{10}-P_{16}$ 和 $P_{28}-P_{34}$ 键被拉长, 两原子轨道重叠程度降低, 分子轨道重新排布后更多电子聚集在 P 原子上. 它们的键级由本征 P-P 的 0.47 变为 1, 说明这两对 P 原子成共价键. 正是由于吸附 Si 原子后, Si 原子与黑磷烯间形成离子键. 强烈的电子转移更是改变了黑磷烯的电子体系, 加剧了黑磷烯本身 P 原子间的电荷转移, 改变部分原子成键类型. Si 的吸附也在费米能级处引入了一条杂质能级. 这可能就是 Si 原子使黑磷烯体系能带结构发生变化, 使其由半导体完成向准金属转变的原因.

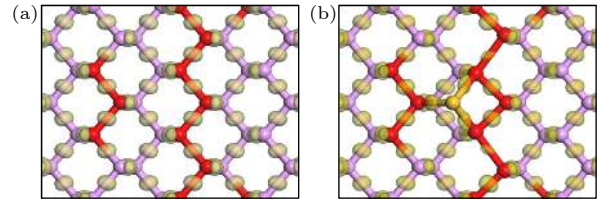


图 8 黑磷烯电荷差分密度图 (a) 本征黑磷烯; (b) 黑磷烯吸附 Si 原子

Fig. 8. Differential charge density of the black phosphorene: (a) Intrinsic black phosphorene; (b) Si adsorbed on black phosphorene system.

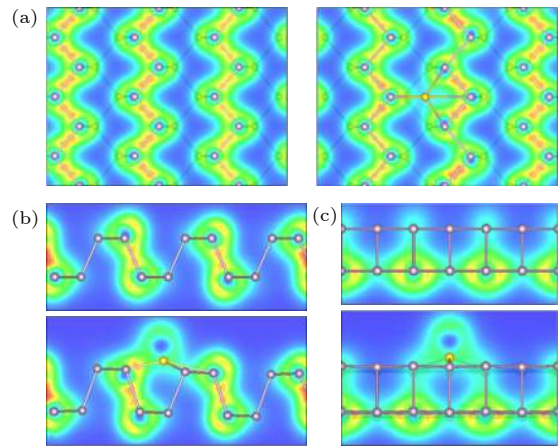


图 9 本征黑磷烯与黑磷烯吸附体系电荷密度图 (a) 主视图; (b) 俯视图; (c) 侧视图

Fig. 9. Charge density diagram of the adsorption system of intrinsic black phosphorene and black phosphorene: (a) Main view; (b) top view; (c) side view.

3.3 拉伸形变对黑磷烯吸附 Si 原子体系影响

3.3.1 黑磷烯拉伸模型建立及结构稳定性分析

众所周知, 黑磷烯具有强各向异性和负泊松比等特性. 许多学者的计算结果表明, 其电学性能, 如带隙等对外加形变非常敏感^[2,8,54,58,60-63,65-68], 会引起黑磷直接带隙与间接带隙的转变^[60,62,63,68], 甚至会引起其由半导体到金属的改变^[58]. 也有许多

研究者对黑磷烯进行拉伸和压缩实验^[69–72]. Peng等^[68]发现, 磷烯可以分别承受高达 10 N/m 和 30% 的拉伸应力和应变. 已有研究表明, 黑磷烯所受应变在 15% 以内时, 其晶体结构没有任何明显损伤^[73,74]. 基于此, 对黑磷烯吸附 Si 原子体系施加形变, 希望实现其带隙调控. 通过改变晶格参数的方式沿 armchair 方向对黑磷烯体系施加 2%–10% 的拉伸形变, 所有结构均被充分弛豫. 黑磷烯的拉伸形变的程度用形变量 ε 来表征, 将其定义为 $\varepsilon = (c - c_0)/c_0$, 式中 c_0 和 c 分别表示黑磷烯原胞的晶格长度和拉伸后的黑磷烯晶格长度^[75]. 由于黑磷烯具有强各向异性和奇特的负泊松比的现象, 充分考虑泊松比的影响, 选取拉伸形变量为 2 的黑磷烯进行试算. 黑磷烯在 armchair 和 zigzag 两个方向上的泊松比分别为 0.01 和 0.16^[76], 垂直于黑磷烯片层方向上的泊松比为 -0.027 ^[77]. 在对黑磷烯的 armchair 方向施加的形变量 $\varepsilon = 2\%$ 时, 在 zigzag

方向同时施加 $-0.16\Delta c = -0.020 \text{ \AA}$ 的形变, 垂直于平面的 z 方向施加 $0.027\Delta c = 0.007 \text{ \AA}$. 试算得到的能带结构如图 10 所示, 图 10(a)–(d) 分别表示考虑泊松比前后, 拉伸形变为 2% 的纯黑磷烯、黑磷烯吸附 Si 原子, 电场作用的纯黑磷烯、电场作用的黑磷烯吸附 Si 原子的能带结构. 从图 10 可知, 泊松比对于黑磷烯体系的能带结构影响较小, 其曲线形状几乎没有改变, 带隙也仅具有极其微小的改变. 这表明泊松比对黑磷的电子特性影响较小. 如果未特殊说明, 本文计算结果均未考虑泊松比.

根据 (1) 式, 首先计算了未吸附 Si 的纯黑磷烯体系在不同拉伸程度下的单原子结合能; 根据 (2) 式, 计算得到了拉伸黑磷烯吸附 Si 原子吸附能; 具体结果见表 4.

从表 4 可以看出, 在当前研究范围内, 对于纯黑磷烯来说, 其他体系的结合能的绝对值呈现出随形变量增大而略微减小的趋势, 但变化较为微小, 说明形

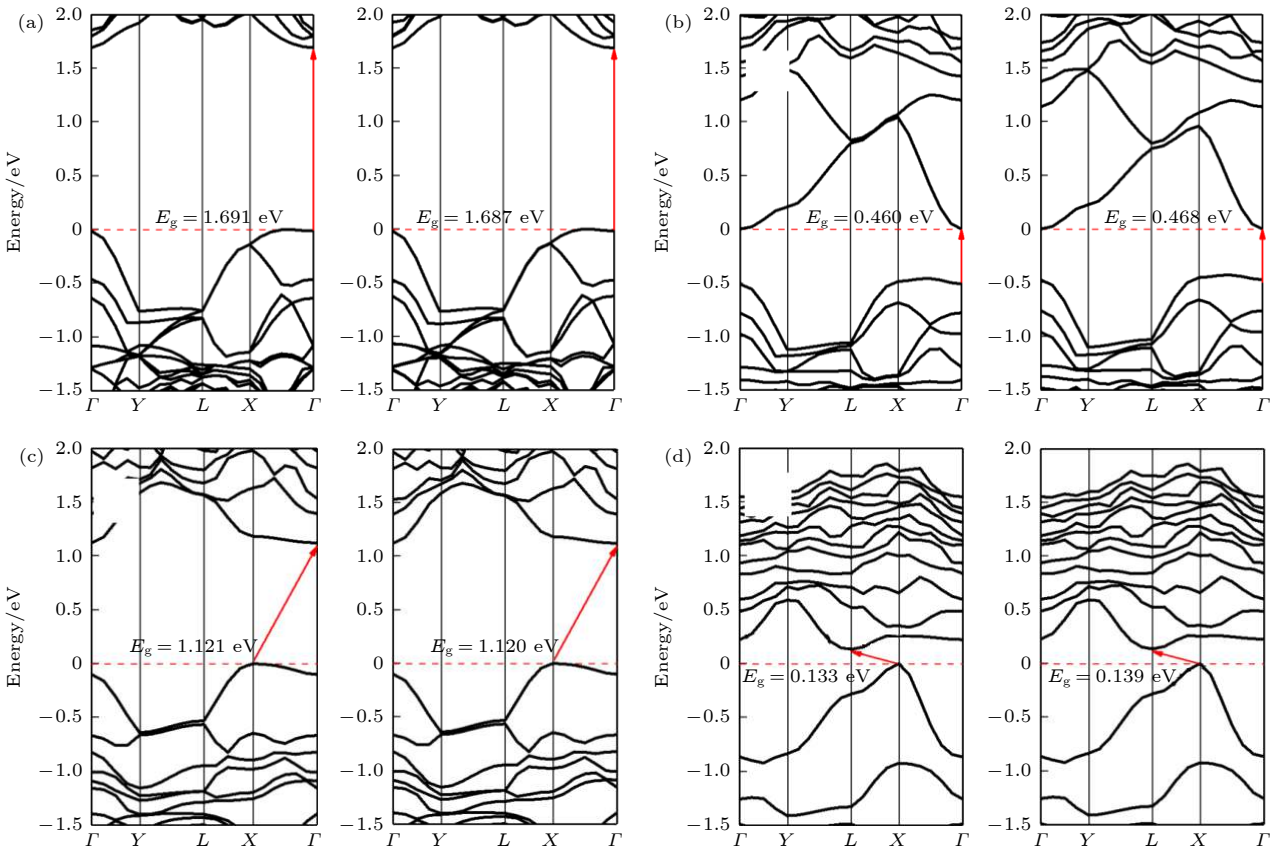


图 10 考虑泊松比前后、拉伸形变量为 2% 的黑磷烯能带结构 (a) 纯黑磷烯; (b) 黑磷烯吸附 Si 原子; (c) 电场与形变共作用的纯黑磷烯; (d) 电场与形变共作用的黑磷烯吸附 Si 原子

Fig. 10. Band structure of black phosphorene with 2% tensile deformation before and after considering Poisson's ratio (a) Pure BP, (b) Si absorbed on BP, (c) pure BP with co-action of electric field and deformation, (d) Si absorbed on BP with co-action of electric field and deformation.

表 4 拉伸形变作用下纯黑磷烯单原子结合能和黑磷烯吸附 Si 原子吸附能

Table 4. Monoatomic binding energy of black phosphorene and adsorption energy of Si adsorbed on black phosphorene under tensile deformation.

形变量/%	0	2	4	6	8	10
结合能/eV	-5.774	-5.755	-5.719	-5.703	-5.701	-5.688
吸附能/eV	3.970	3.914	3.864	3.683	3.652	3.657

变对于黑磷烯体系能量影响较小. 类似地, 对于黑磷烯吸附 Si 原子体系来说, 形变略微降低了吸附能力, 但所有模型均属于化学吸附, 吸附过程存在电子转移, 伴随化学键的生成, 体系内原子重新排列.

3.3.2 黑磷烯吸附 Si 原子拉伸体系电子特性

不同拉伸程度的纯黑磷烯能带如图 11(a)—(e) 所示. 拉伸改变了黑磷烯的准直接带隙. 当形变量增加为 6% 时, 黑磷烯开始显现出间接带隙. 形变量为 10% 的体系的 CBM 能带较为疏散, 说明光产生电子的有效质量低, 迁移率高, 光生电子跃迁到 CBM 的概率更大. 除了 8% 的体系较为特殊, 其余体系的带隙大体呈现出随形变量的增加先增加后略微降低的趋势. 而形变量为 8% 时, 带隙骤降. 这是由于在拉伸程度为 8% 时, 黑磷烯平面发生较大的几何变形, 其结构俯视图如图 12 所示. 这种波纹状的几何形变加剧了黑磷烯 P 原子间电荷转移, 使其电子结构发生改变. 观察能带结构还可发现, 拉伸系统的价带能量几乎保持不变, 导带

距电子势垒的远离或者接近导致了带隙的减小或增大. 这说明此时带隙的改变主要依赖于应变引起的导带底部能量变化.

图 11(f)—(j) 为黑磷烯吸附 Si 原子拉伸体系能带结构, 可以看出变形较小时, 带隙打开较小, 形变量为 2% 时带隙为 0.460 eV, 且直接带隙出现在价带内. 当形变量增加至 4% 时, 带隙骤增至 1.750 eV, 但此时 VBM 和 CBM 分别移动到点 X 和 L 处, 对应直接带隙. 之后带隙随形变量增大而增加, 但增幅较缓. 形变量为 8% 和 10% 的体系的 VBM 出现在 Γ 点, 电子跃迁的所需动量增加. 在当前研究范围, 纯黑磷烯带隙的范围在 1.578—1.771 eV, 而黑磷烯吸附 Si 原子带隙在 0—1.924 eV 范围变化, 远宽于纯黑磷烯的变化范围. 这意味着吸附 Si 原子的黑磷烯体系的间隙调谐比纯黑磷烯的更有效. 观察形变量为 8% 的吸附体系的能带结构发现, 尽管几何结构也出现了波浪状的形变, 但带隙并未出现骤减的情况. 这说明 Si 原子的吸附体系电子结构稳定性较强, 容易实现带隙的稳定调控.

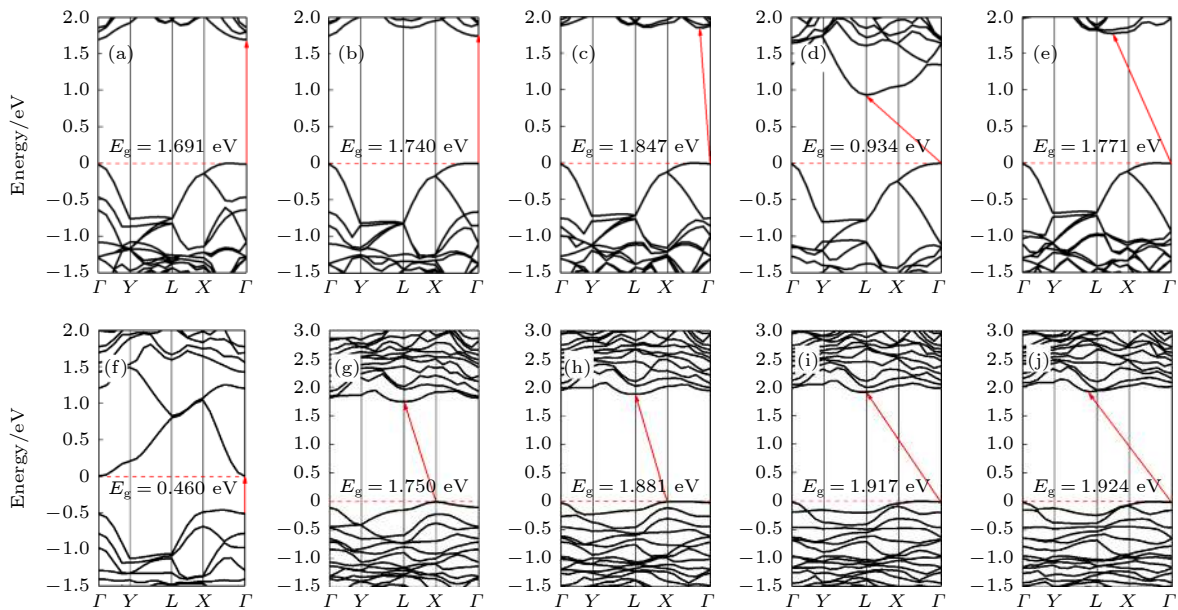


图 11 (a)—(e) 拉伸形变量为 2%—10% 的黑磷烯能带结构; (f)—(j) 拉伸形变量为 2%—10% 的黑磷烯吸附 Si 原子体系能带结构
Fig. 11. (a)—(e) Band structure of black phosphorene with 2%–10% tensile deformation; (f)—(j) band structure of Si adsorbed on black phosphorene with 2%–10% tensile deformation.

图 13 为纯黑磷烯和黑磷烯吸附体系在拉伸应变作用下的态密度结构. 对比纯黑磷烯的 PDOS 图, 发现只有形变量为 8% 的结构在能量为 -7 和 -12 eV 的价带内有局域小波峰的减少与增加. 其余体系 DOS 形状大体相同, 仅在费米能级处为零的区域范围有所不同, 显现出的带隙大小与能带

图相对应. 观察黑磷烯吸附 Si 原子体系的 DOS 发现, 除了形变量为 2%, 其余体系在费米能级附近的 -0.5—0 eV 处, Si 原子 p 轨道的 PDOS 与 P 原子 s 轨道的 PDOS 重合, 说明两者轨道能量相近且发生杂化, 对应着吸附后体系内存在共价键的特征. 这也对应着带隙在形变量为 4% 时的带隙骤增.

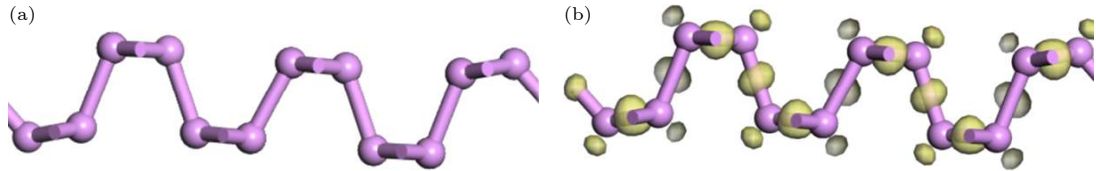


图 12 (a) 形变为 8% 的黑磷烯结构俯视图; (b) 形变为 8% 的黑磷烯电荷差分密度

Fig. 12. (a) Top view of the structure of 8% tensile deformation black phosphorene; (b) differential charge density of 8% tensile deformation phosphorene.

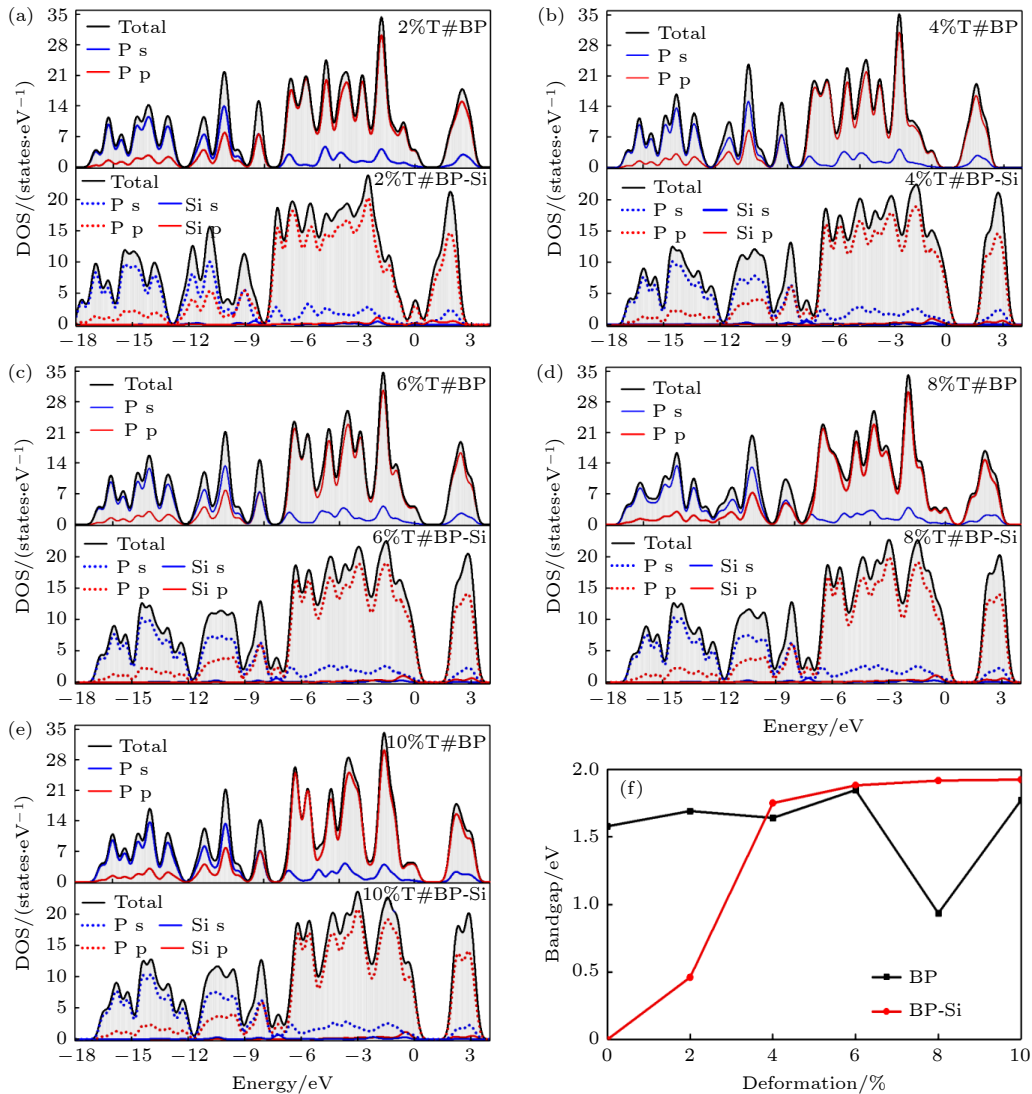


图 13 (a)—(e) 拉伸形变量为 2%—10% 的纯黑磷烯 (BP) 以及黑磷烯吸附 Si 原子体系 (BP-Si) 态密度结构; (f) 黑磷烯带隙变化曲线

Fig. 13. (a)—(e) The DOS of black phosphorene (BP) and Si adsorbed on black phosphorene (BP-Si) with 2%—10% tensile deformation; (f) band gap curves of black phosphorene.

3.4 拉伸及电场共作用对黑磷烯吸附 Si 原子体系影响

3.4.1 外加电场对黑磷烯吸附 Si 原子体系影响

图 14 为电场作用下纯黑磷烯与黑磷烯吸附 Si 原子体系的能带与态密度结构. 在能带图中, 蓝色虚线代表未加电场的黑磷烯体系. 从图 14 可以看出, 电场使本征黑磷烯带隙减小, 且由直接带隙转变为间接带隙. 对于黑磷烯吸附 Si 原子体系来说, 电场作用没有改变其零带隙, 但导带中接近费米能级附近的能级变得稀疏. DOS 结构可以看出,

Si 原子的 DOS 贡献与 P 原子的 DOS 曲线较为离散, 未见强烈的杂化作用.

3.4.2 拉伸及电场共作用对黑磷烯吸附 Si 原子体系影响

根据 (1) 式和 (2) 式, 计算了纯黑磷在不同拉伸量和外加电场共作用下的单原子结合能和黑磷烯吸附体系在不同拉伸量和外加电场共作用下黑磷烯的吸附能, 具体结果列于表 5.

在当前研究范围内, 电场的作用对黑磷烯及其吸附体系影响较大. 比较表 4 和表 5 可得, 外加电

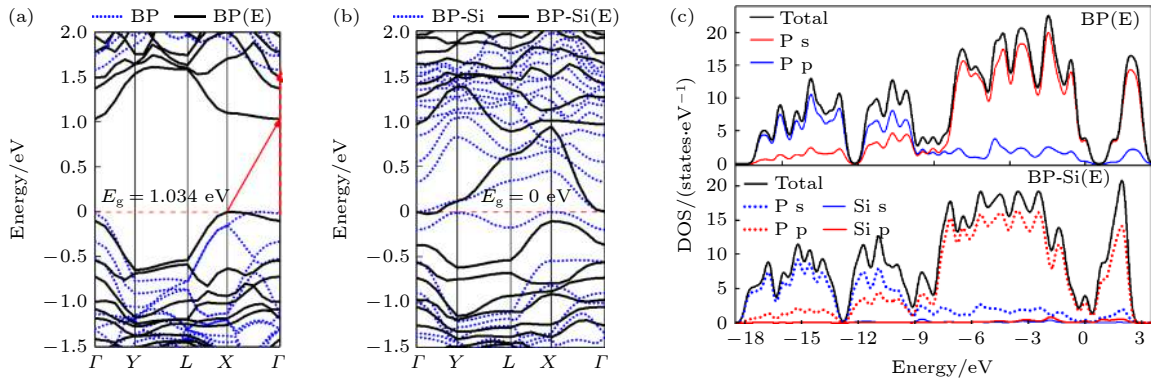


图 14 电场作用下纯黑磷烯与黑磷烯吸附 Si 原子体系 (a), (b) 能带结构, 其中蓝色虚线代表黑磷及黑磷烯吸附体系的能带结构, 黑色实线代表电场作用下黑磷烯及其吸附体系的能带结构; (c) DOS 结构

Fig. 14. Si adsorbed on black phosphorene system and pure black phosphorene under electric field: (a), (b) Band structure, the blue dotted line represents the energy band structure of black phosphorus and black phosphorene adsorption system, and the black realization represents the energy band structure of black phosphorus and its adsorption system under the action of electric field; (c) DOS.

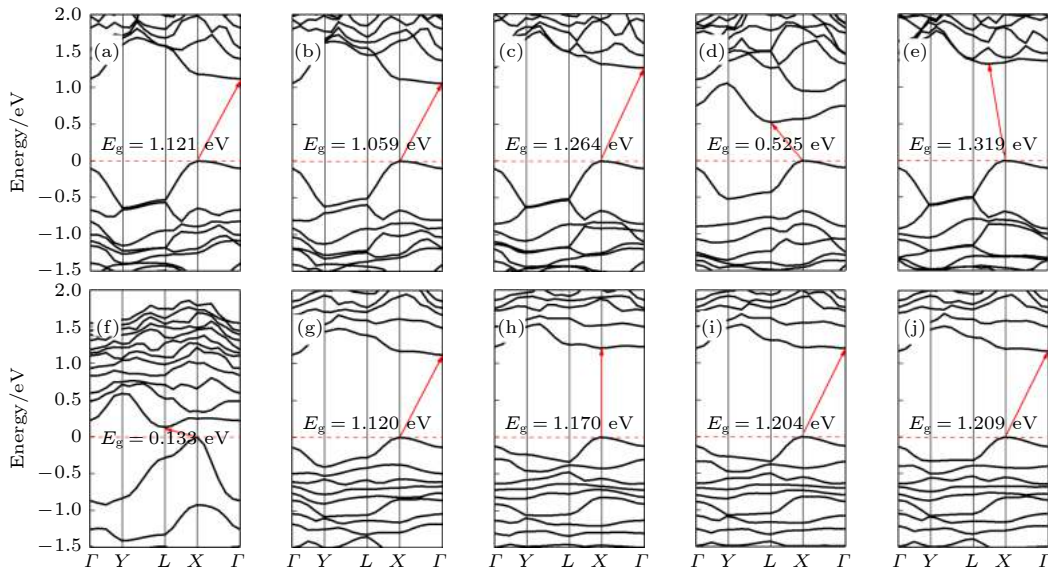


图 15 (a)—(e) 电场作用下拉伸形变量为 2%—10% 的黑磷烯能带结构; (f)—(j) 电场作用下拉伸形变量为 2%—10% 的黑磷烯吸附 Si 原子体系能带结构

Fig. 15. (a)–(e) Band structure of black phosphorene with 2%–10% tensile deformation under electric field; (f)–(j) band structure of Si adsorbed on black phosphorene system with 2%–10% tensile deformation under electric field.

场使纯黑磷烯体系的结合能大幅降低, 相比于未加电场体系大约降低了 3 eV. 对有电场作用的纯黑磷烯来说, 体系结合能的绝对值随拉伸形变量增加而减小, 但变化较为微小. 说明拉伸对电场作用的黑磷烯体系能量影响较小. 外加电场对黑磷烯吸附 Si 原子体系的吸附稳定性影响较小, 吸附能变化不大. 电场作用的吸附 Si 原子黑磷烯体系的吸附能随形变量的增强而减小.

图 15(a)—(e) 显示了纯黑磷烯在拉伸应变和

表 5 电场与拉伸共作用下纯黑磷烯单原子结合能和黑磷烯吸附 Si 原子吸附能

Table 5. Single atom binding energy of black phosphorene and adsorption energy of Si adsorbed on black phosphorene system under the action of electric field and tensile.

形变量/%	0	2	4	6	8	10
结合能/eV	-2.507	-2.485	-2.457	-2.439	-2.433	-2.421
吸附能/eV	3.461	3.420	3.366	3.254	3.214	3.210

电场共同作用下的能带结构. 从图 15(a)—(e) 可以看出, 引入电场后所有体系变为间接带隙. 与未加电场的拉伸体系相比, 电场的作用使体系带隙大约减少了 0.5 eV. 图 15(f)—(j) 为拉伸应变和电场共同作用下吸附体系的能带结构, 带隙与未加电场的体系相比减少量在 0.3—0.7 eV 不等. 形变量增加至 4% 之后, 带隙几乎无太大改变. 说明此时形变量对于体系带结构影响微弱. 值得一提的是, 在电场作用下形变量为 10% 的吸附体系由间接带隙转

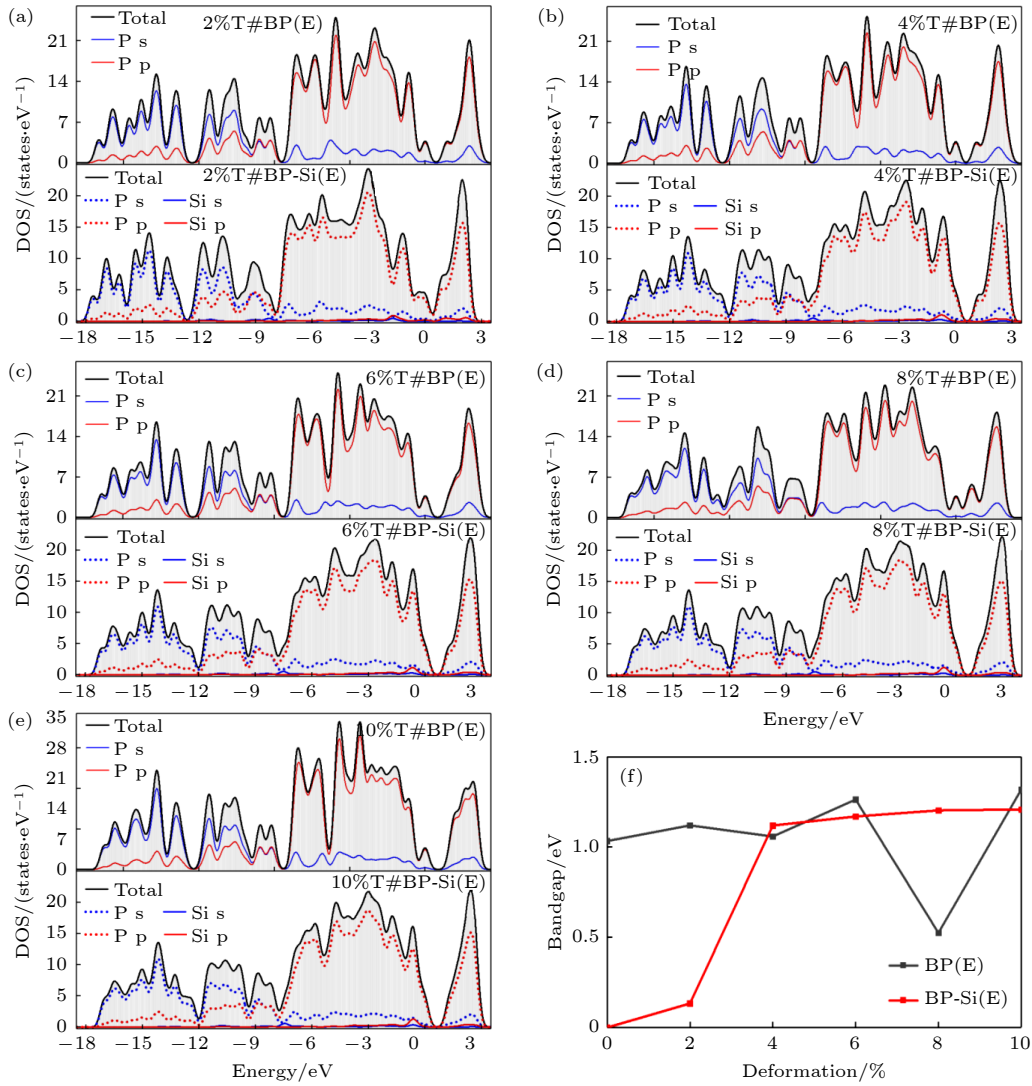


图 16 (a)—(e) 电场作用下拉伸形变量为 2%—10% 的黑磷烯吸附 Si 原子体系能带结构; (f) 黑磷烯带隙变化曲线

Fig. 16. (a)—(e) Band structure of Si adsorbed on black phosphorene system with 2%–10% tensile deformation under the action of electric field; (f) band gap curves of black phosphorene.

变为直接带隙, VBM 与 CBM 均出现在 X 点. 引入电场后, 黑磷烯体系的带隙随形变量的变化趋势与未加电场的相一致, 只是整体数值有所减小. 说明电场会使体系的带隙整体变窄. 形变与电场共作用的黑磷烯体系态密度如图 16 所示. 同未加电场的一样, Si 原子的 p 轨道与 P 原子的 s 轨道有剧烈的杂化, 其成键具有共价性.

4 结 论

利用第一性原理方法, 在结构优化的基础上计算了不同吸附位黑磷烯吸附 Si 原子体系的吸附能、键长及吸附高度. 计算结果表明: Si 原子吸附在 H 位吸附能最大, 吸附最为稳定. 对 H 位吸附的黑磷烯吸附 Si 原子模型进行能带和态密度的计算表明, Si 原子的吸附使黑磷烯带隙消失, 实现了其由半导体向准金属的转变. 这是由于吸附 Si 原子后, 几何结构的改变破坏了黑磷烯的原始对称性, 轨道重叠程度的改变使 P—P 键再杂化. Si 原子与黑磷烯间具有强烈的电子转移, 也加剧了黑磷烯中 P 原子间的电荷转移, 改变部分原子成键类型. 接着试图通过形变及电场等手段调控黑磷烯吸附 Si 原子体系的带隙. 为了更好地分析吸附体系电子特性, 同时给出了本征黑磷烯的能带结构与态密度. 计算结果表明: 拉伸形变和电场作用都会降低黑磷烯吸附体系的稳定性, 也会显著地改变其带隙. 在拉伸形变作用下, 黑磷烯吸附 Si 原子的带隙被打开, 再次完成由准金属向半导体的转变. 其带隙值随形变量的增加而增加, 在形变量为 4%, Si 原子的 p 轨道与 P 原子的 s 轨道有剧烈的杂化, 带隙增加幅度较大. 之后随形变量增加带隙趋于稳定, 增幅变小. 吸附 Si 原子的黑磷烯体系的间隙调谐比纯黑磷烯的更有效, 且其体系电子结构稳定性较强, 容易实现带隙的稳定调控. 电场与拉伸共作用的情况下, 电场的引入使黑磷烯体系带隙变窄且均变为间接带隙. 当前研究范围内, 电场对于带隙随形变量的改变趋势影响微弱. 吸附 Si 原子的黑磷烯体系带隙可调性高于未吸附体系, 且易于实现带隙的稳定调控.

参考文献

- [1] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [2] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [3] James B, Matin A, Joy C, Chen Y Z, Ho A G, Valerio A, Raj S V, Yang G, Crozier K B, Yu-Lun C 2018 *Nat. Photonics* **12** 601
- [4] Avsar A, Tan J Y, Kurpas M, Gmitra M, Watanabe K, Taniguchi T, Fabian J, Özyilmaz B 2017 *Nat. Phys.* **13** 888
- [5] Li L, Yang F, Ye G J, Zhang Z, Zhu Z, Lou W, Zhou X, Li L, Watanabe K, Taniguchi T, Chang K, Wang Y, Chen X H, Zhang Y 2016 *Nat. Nanotechnol.* **11** 593
- [6] Chen X, Lu X, Deng B, Sinai O, Shao Y, Li C, Yuan S, Tran V, Watanabe K, Taniguchi T, Naveh D, Yang L, Xia F 2017 *Nat. Commun.* **8** 1672
- [7] Youngblood N, Chen C, Koester S J, Li M 2015 *Nat. Photonics* **9** 247
- [8] Xia F, Wang H, Jia Y 2014 *Nat. Commun.* **5** 4458
- [9] Deng B, Tran V, Xie Y, Hao J, Cheng L, Guo Q, Wang X, He T, Koester S J, Han W 2017 *Nat. Commun.* **8** 14474
- [10] Buscema M, Groenendijk D J, Steele G A, Zant H, Castellanos-Gomez A 2014 *Nat. Commun.* **5** 4651
- [11] Feng X, Huang X, Chen L, Tan W C, Wang L, Ang K W 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801524
- [12] Huang L, Dong B, Guo X, Chang Y, Chen N, Huang X, Liao W, Zhu C, Wang H, Lee C, Ang K W 2018 *ACS Nano* **13** 913
- [13] Castellanos-Gomez A 2015 *J. Phys. Chem. Lett.* **6** 4280
- [14] Rajabali M, Esfandiari M, Rajabali S, Vakili-Tabatabaei M, Mohajerzadeh S, Mohajerzadeh S 2020 *Adv. Mater. Interfaces* **7** 2000774
- [15] Rajabali M, Mohajerzadeh S 2019 *Phys. Status Solidi RRL* **13** 1900197
- [16] Xu Y, Shi X, Zhang Y, Zhang H, Zhang K, Huang Z, Xu X, Guo J, Zhang H, Sun L, Zheng Z, Pan A, Zhang K 2020 *Nat. Commun.* **11** 1330
- [17] Soo-Yeon C, Youhan L, Hyeong-Jun K, Hyunju J, Jong-Seon K 2016 *Adv. Mater.* **28** 7020
- [18] Tyagi D, Wang H, Huang W, Hu L, Tang Y, Guo Z, Ouyang Z, Zhang H 2020 *Nanoscale* **12** 3535
- [19] Prajapati Y K, Pal S, Verma A, Saini J P 2019 *IET Optoelectron.* **13** 196
- [20] Kumar R, Pal S, Verma A, Prajapati Y K, Saini J P 2020 *Superlattices Microstruct.* **145** 106591
- [21] Kumar P, Gupta M, Singh K 2020 *Silicon* **12** 2809
- [22] Hui W, Yi C 2012 *Nano Today* **7** 414
- [23] Obrovac M N, Christensen L 2004 *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** A93
- [24] Pinson M B, Bazant M Z 2012 *J. Electrochem. Soc.* **160** A243
- [25] Carvalho A, Neto A 2015 *ACS Central Sci.* **1** 289
- [26] Carvalho A, Wang M, Zhu X, Rodin A S, Su H, Neto A C 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 16061
- [27] Zhang C, Yu M, Anderson G, Dharmasena R R, Sumanasekera G 2017 *Nanotechnology* **28** 075401
- [28] Sun J, Lee H, Pasta M, Yuan H, Zheng G, Sun Y, Li Y, Cui Y 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 980
- [29] Park C M, Sohn H J 2007 *Adv. Mater.* **19** 2465
- [30] Arie A A, Lee J K 2013 *Materials Science Forum* **737** 80
- [31] Domi Y, Usui H, Shimizu M, Kakimoto Y, Sakaguchi H 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 7125
- [32] Kim J S, Choi W, Byun D, Lee J K 2012 *Solid State Ionics* **212** 43
- [33] Song J O, Shim H T, Byun D J, Lee J K 2007 *Solid State Phenom.* **124-126** 1063
- [34] Yan C, Liu Q, Gao J, Yang Z, He D 2017 *Beilstein J. Nanotechnol.* **8** 272

- [35] Peng B, Xu Y, Fokko M 2017 *Acta Phys.-Chim. Sin.* **33** 2127 (in Chinese) [彭勃, 徐耀林, Fokko M 2017 物理化学学报 **33** 2127]
- [36] Shojaei F, Hahn J R, Kang H S 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 17106
- [37] Olmedo E M, Garza C, Fomine S 2019 *J. Mol. Model.* **25** 292
- [38] Segall M, Lindan P, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [39] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1998 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [40] Heyd J, Scuseria G E 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [41] Luo Y, Ren C, Wang S, Li S, Zhang P, Yu J, Sun M, Sun Z, Tang W 2018 *Nanoscale Res. Lett.* **13** 282
- [42] Zeng X M, Yan H J, Ouyang C Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 247101 (in Chinese) [曾祥明, 鄢慧君, 欧阳楚英 2012 物理学报 **61** 247101]
- [43] Mu G Y, Liu G L, Zhang G Y 2020 *Int. J. Mod. Phys. B* **34** 2050191
- [44] Du Y, Ouyang C, Shi S, Lei M 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 0937181
- [45] Ge X, Zhou X H, Ye X, Chen X S 2020 *Chem. Phys. Lett.* **740** 137075
- [46] Durajski A P, Gruszka K M, Niegodajew P 2020 *Appl. Surf. Sci.* **532** 147377
- [47] El-Hachimi A G, Oubram O, Sadoqi M 2020 *Superlattices Microstruct.* **146** 106673
- [48] Xu Y, Liu G, Xing S, Zhao G, Yang J 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 14902
- [49] Zhou Y, Zhang M, Guo Z Miao L 2017 *Mater. Horiz.* **4** 997
- [50] Tan X Y, Wang J H, Zhu Y Y, Zuo A Y, Jin K X 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 207301 (in Chinese) [谭兴毅, 王佳恒, 朱祎祎, 左安友, 金克新 2014 物理学报 **63** 207301]
- [51] Hou X H, Deng Z C, Zhang K 2017 *Physica E* **88** 252
- [52] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [53] Wang J X, Wang Y, Liu G L, Wei L, Zhang G Y 2020 *Physica B* **578** 411755
- [54] Chen X, Cheng M J, Wu S Q, Zhu Z Z 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 107102 (in Chinese) [陈献, 程梅娟, 吴顺情, 朱梓忠 2017 物理学报 **66** 107102]
- [55] Sabzyan H, Sadeghpour N 2016 *Z. Naturforsch., A:Phys. Sci.* **72** 1
- [56] Zhang G Y, Jiao X Q, Liu Y S, Zhang A G, Meng C X 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 237101 (in Chinese) [张国英, 焦兴强, 刘业舒, 张安国, 孟春雪 2020 物理学报 **69** 237101]
- [57] Tran V, Soklaski R, Liang Y, Yang L 2014 *Phys. Rev. B* **89** 235319
- [58] Rodin A S, Carvalho A, Neto A 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176801
- [59] Gazzari S, Wrighton-Araneda K, Cortés-Arriagada D 2020 *Surf. Interfaces* **21** 100786
- [60] Carmel S, Subramanian S, Rathinam R, Bhattacharyya A 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 094303
- [61] Cakir D, Sahin H, Peeters F M 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205421
- [62] Xie Z, Hui L, Wang J, Zhu G, Chen Z, Li C 2018 *Comput. Mater. Sci.* **144** 304
- [63] Yan L, Yang S, Li J 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 23970
- [64] Yu W Z, Yan J A, Gao S P 2015 *Nanoscale Res. Lett.* **10** 351
- [65] Lü H Y, Lu W J, Shao D F, Sun Y P 2014 *Phys. Rev. B* **90** 085433
- [66] Fei R, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 2884
- [67] Kumar P, Bhadoria B S, Kumar S, Bhowmick S, Chauhan Y S, Agarwal A 2016 *Phys. Rev. B* **93** 195428
- [68] Peng X, Wei Q, Copple A 2014 *Phys. Rev.* **90** 0854021
- [69] Karki B, Freelon B, Rajapakse M, Musa R, Riyadh S, Morris B, Abu U, Yu M, Sumanasekera G, Jasinski J B 2020 *Nanotechnology* **31** 425707
- [70] Li Y, Hu Z, Lin S, Lai S K, Wei J, Shu P L 2017 *Adv. Funct. Mater.* **27** 1600986
- [71] Luis V G, Riccardo F, Andres C G 2019 *Nanoscale* **11** 12080
- [72] Liang S, Hasan M, Seo J H 2019 *Nanomaterials* **9** 566
- [73] Singh V, Joung D, Lei Z, Das S, Khondaker S I, Seal S 2011 *Prog. Mater. Sci.* **56** 1178
- [74] Wang Y, Yang R, Shi Z, Zhang L, Shi D, Wang E, Zhang G 2011 *ACS Nano* **5** 3645
- [75] Tang H M, Gao S P 2019 *Comput. Mater. Sci. ence* **158** 88
- [76] Yang Z Y 2017 *M. D. Thesis* (Wuxi: Jiangnan University) (in Chinese) [杨兆曜2017 硕士学位论文 (无锡: 江南大学)]
- [77] Jiang J W, Park H S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4727

Density functional theory study on influence of tensile deformation and electric field on electrical properties of Si atom adsorbed on black phosphorene*

Wei Lin¹⁾ Liu Gui-Li^{1)†} Wang Jia-Xin¹⁾

Mu Guang-Yao¹⁾ Zhang Guo-Ying²⁾

1) (*College of Architecture and Civil Engineering, Shenyang University of Technology, Shenyang 110870, China*)

2) (*College of Physics, Shenyang Normal University, Shenyang 110034, China*)

(Received 27 April 2021; revised manuscript received 1 July 2021)

Abstract

In this paper, a model of Si atom adsorbed on black phosphorene with a coverage of 2.778% is constructed and the electronic properties of the model are calculated based on density functional theory. Moreover, the electronic properties are regulated by stress and electric field. Under the coverage of the current research, the results show that the adsorption of Si atoms results in the destruction of the black phosphorene's geometric symmetry, which intensifies the charge transfer in the system and completes the orbital re-hybrid. The band gap of black phosphorene thus disappears and the transition from semiconductor to quasi metal is completed. The stable adsorption is at the H site in the middle of the P atomic ring. Both tensile field and electric field reduce the stability of the system. Owing to the tensile deformation, the band gap is opened by the structure of Si atom adsorbed on black phosphorene. And since the band gap is proportional to the deformation variable, it can be regulated and controlled. Under the combined action of electric field and tensile, the introduction of the electric field leads the band gap of Si adsorbed on black phosphorene system to be narrowed and the transition from the direct band gap to an indirect one to be completed. The band gap still goes up in proportion to the increase of deformation. The band gap of Si atom adsorbed on black phosphorene system is more adjustable than that of the Si atom that is not adsorbed on black phosphorene system, and the stable adjustment of the band gap is more likely to be realized.

Keywords: black phosphorene, electrical properties, electric field effect, tensile deformation

PACS: 63.20.dk, 68.43.Bc, 71.15.Mb, 73.20.At

DOI: 10.7498/aps.70.20210812

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51371049), the Natural Science Foundation of Liaoning Province, China (Grant No. 20102173), and the Liaoning Provincial Department of Education Planned Project of China (Grant No. LZGD2019003).

† Corresponding author. E-mail: garylili@sina.com