

二维 X-AlN(X=C,Si,TC)半导体的可见光调控与反常热输运*

赵罡¹⁾ 梁汉普²⁾ 段益峰^{1)†}

1) (中国矿业大学材料与物理学院, 徐州 221116)

2) (北京计算科学研究中心, 北京 100193)

摘 要

在二维材料中, 平面六方氮化铝(AIN)对开发电子器件至关重要. 但宽带隙限制了其应用, 为进一步突破性能瓶颈, 本文采用结构搜索的方法找到一种新型孔状皱面的 AIN 构型, 由于其特殊的孔状构型, 可在孔中引入 C、Si 原子与碳三角环(TC)形成新型二维 X-AlN (X=C, Si 与 TC) 结构, 从而提升其光学与热学性能. 结果表明: (1)在电子结构方面, 由于 X- p_z 电子的局域性, 费米面附近产生的孤立能带将带隙值从 4.12 eV (AlN)分别降至 0.65 (C-AlN)和 1.85 eV (Si-AlN), 显著改善了 AlN 的宽带隙. TC-AlN 由于碳三角环间 C- p_z 杂化形成离域 π 键, 使能量降低, 实现了间接-直接带隙的转变. (2)热输运方面, 与 AlN、C/Si-AlN 相比, TC-AlN 由于碳三角环间强共价键抑制了垂直面内的声子振动, 极大的增强了热导率. 此外, 在 X-AlN 中施加双轴应变, 热导率出现先上升后下降的异常变化趋势, 这是源于随应变增强的 N-N 键带来的低非谐性与声子模软化降低群速度之间的竞争. 本工作给出了调控二维 AIN 性能的新路径, 为提高半导体电子、光学与热学性能提供有力指导.

关键词: 二维半导体, 热传导, 电子结构, 双轴应变

PACS: 63.20.dk, 71.20.Nr, 44.10.+i, 73.22.-f

* **基金:** 国家自然科学基金(批准号: 11774416)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yifeng@cumt.edu.cn

1 引 言

六方纤锌矿 AlN 因其优良的稳定性、高热导率及强介电行为, 在高温、高压及大功率器件领域有广阔的应用前景, 深受研究人员的关注^[1-8], 但其禁带宽度高达 6.2 eV, 限制了其光学应用^[9-16]; 二维类石墨烯构型的 AlN 为间接带隙半导体^[3, 17], 同样抑制了光学性能. 为了提升二维 AlN 的光学性质, 掺杂方法被广泛使用: 通过 Cu 掺杂, 将 AlN 的禁带宽度降至 4.22 eV^[14, 18]; Cu-O 和 Cd-O 共掺杂同样改善了 AlN 的禁带宽度, 但仍未降至可见光范围内^[19, 20]; 在二维 AlN 中引入 Si

杂质缺陷或 N 空位可使晶格产生畸变, 可令费米面附近电子结构改变, 改善结构的光学及载流子性质^[21], III-V 族化合物中新型 Haeckelite 构型^[9, 22]表现突出, 其在平面内以相反极矩规律排列为八面体与四面体可消除面内极矩, 相较于面内极性的六方构型, 这种结构的改变提高了带边载流子迁移率, 增强了光吸收性能. 此外, Xing 等通过拉伸应变逐步实现了电子结构带隙从 0.27-0.6 eV 的调控, 但拉伸抑制了结构的声子群速度, 导致热导率持续降低^[9, 23, 24], 降低了热学领域的应用潜力. 探索一种有着丰富的拓展潜力的新型材料, 为功能器件设计提供更丰富的材料选择, 是当前结构搜索领域的重要目标.

传统构型, 如闪锌矿, 石墨烯构型等材料已有丰富的实验进展, 而非传统新型构型实验合成则是当前结构搜索领域最为关注的问题之一. T-carbon 的碳四面体构型相比其他碳的同素异形体具有更弱的热力学稳定性^[25], 但通过在多重碳纳米管上施加皮秒激光辐照则可显著观察到 T-carbon 形成^[26]. 这是因为激光辐照可将价带电子激发至导带生成共价力, 促使原子位移, 形成相变^[27]. 这代表复杂结构的生成与电子结构有紧密的联系, 为新型构型在实验上提供明确的理论指导.

本文通过结构搜索方法找到一种新型二维孔状皱面的 AlN 构型, 因其特殊孔状结构对电子结构、光吸收与热传导性质有明显影响. 此外, 在孔中引入 C、Si 原子可以在费米面附近形成孤立能带, 将带隙从 4.12 eV(AlN)降至 0.65(C-AlN)和 1.85 eV(Si-AlN), 而引入碳三角环(TC)^[28], 由于 C-C 强共价键形成的 π 键降低了能量, 实现了间接-直接的带隙转变, 显著增强光吸收能力. 在热输运方面, 碳三角环与 AlN 形成强共价键来抑制声子散射增强热导, 且 X-AlN 表现出随双轴应变先上升后下降的异常热导率趋势, 这主要是 z 轴逐渐缩短的 N-N 键与扩大的晶格之间在热导贡献上竞争的结果. 本文以 C、Si 原子与 TC 为例, 指出二维孔状皱面 AlN 构型在性质调控上具有深厚潜力, 为新型光学、热电等功能仪器的材料设计提供了探索方向.

2 计算方法

本篇工作中结构搜索的方法采用基于进化算法的晶体结构搜索软件 USPEX^[29-31], 并与基于密度泛函理论(DFT)^[32, 33]的第一性原理计算软件 VASP^[34-36]执行结构弛豫与能量计算操作. DFT 采用广义梯度近似(GGA)法并通过 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)方法^[37]来进行参数化. 平面波截断能设置为 500 eV,

选取 $10 \times 10 \times 1$ 的布里渊区采样 k 点来确保能量收敛至 10^{-8} eV 以及力收敛至 0.005 eV/Å. 沿 z 轴方向真空层设置为 20 Å 确保周期性结构中忽略层间相互作用. 电子结构与光吸收谱采用基于 HSE06 方法^[38]的 PWmat 软件^[39, 40]进行计算. 简谐与非简谐原子间力常数(IFCs)采用 Phonopy 软件^[41]生成的 $4 \times 4 \times 1$ 超胞进行计算. 晶格热导率利用求解声子玻尔兹曼输运方程的 ShengBTE 软件^[42]进行计算, 采样 Q 网格选取为 $70 \times 70 \times 1$. USPEX 总搜索轮数为 15 轮, 初始与后续轮迭代种群数分别为 50 与 30, 结构的最小与最大原子数分别为 4 与 16. 结构生成的占比为: 35%遗传, 15%软模变异, 20%形变生成与 30%随机对称性生成. 在弛豫时间近似方法 (RTA)^[42]计算下, 晶格热导率被定义为:

$$\kappa_l = \sum_{\lambda} C_{\lambda} v_{\lambda}^2 \tau_{\lambda}, \quad (1)$$

其中 $C_{\lambda} = n_{\lambda}^0 (n_{\lambda}^0 + 1) \hbar^2 \omega_{\lambda}^2 / V k_B T^2$ 是每个声子模的热容; $v_{\lambda} = \partial \omega / \partial q$ 为群速度; 以及声子弛豫时间 τ_{λ} 与散射率呈反比, 而散射率与非谐力常数 $\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm}$ 相关联, 即

$$W_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm} = \frac{\hbar \pi}{4 N \omega_{\lambda} \omega_{\lambda'} \omega_{\lambda''}} \left\{ \frac{n_{\lambda'}^0 - n_{\lambda''}^0}{n_{\lambda'}^0 + n_{\lambda''}^0 + 1} \right\} \times |\Phi_{\lambda\lambda'\lambda''}^{\pm}|^2 \delta(\omega_{\lambda} \pm \omega_{\lambda'} - \omega_{\lambda''}), \quad (2)$$

其中 ω_{λ} 为第 λ 声子支的频率.

3 结果与讨论

本文通过结构搜索找到一种新型皱面孔状 AlN 构型, 如图 1 所示. 该构型空间群为 $P6$ (No. 168), 与六方 AlN 不同的是在 z 轴方向两个 N 原子上下堆叠形成皱面, 平面内中心 N 原子缺失形成孔状结构的空位, 为二维 AlN 材料进一步调控结构性质提供可能性. 该结构有望通过进行皮秒级激光辐照来对原空位 N 原子施加共价力, 将其推动至双 N 原子堆叠, 从而实现自六方 AlN 向皱面孔状 AlN 结构的转变^[26, 27]. 考虑到化合价匹配与空位尺寸的影响, 本工作在该空位中掺入 IV 族原子以及结构单元来对该皱面孔状 AlN 在电子、光学与热学性质上进一步优化. 文中在孔状空位引入 C 原子、Si 原子与碳三角环结构来构建 X-AlN 结构(X 为 C, Si 与 TC). 各结构具体结构参数与相关性质如表 1 所示. 随着空位中引入的原子尺寸的增大, 空位附近结构产生明显形变. 以 N-Al-N 键角 α 为指标来衡量结构扭曲程度, 可发现初始结构 AlN 键角为 113.9° , 趋近于标准 sp^2 杂化的 120° . 引入 C 原子后键角变化至 122.08° , 而引入 Si 原子键角为 138.38° , 且键长从 1.94 Å 增大至 2.44 Å, 意味着引入大尺寸原子对原结构有较强的扭曲作用, 从而会对其电

子性质有较大改变. 同样地, 尽管 C 原子尺寸小于 Si, 但碳三角环的质

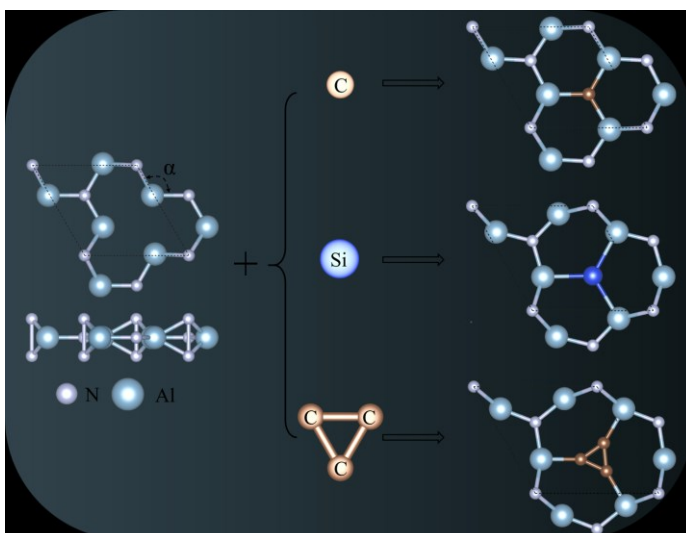


图 1 孔状皱面 AlN 以及由 AlN 的孔中引入 C、Si 原子与碳三角环的 C-AlN、Si-AlN 和 TC-AlN 的晶格结构

Fig.1. The lattice structure of porous buckled AlN and AlN-C, AlN-Si and AlN-TC, which construct by introducing C, Si atoms and triangular carbon (TC) in AlN.

表 1 X-AlN (X=C, Si 与 TC) 的结构参数与电子、结构与热学性质. 其中键角 α 为孔状空位边缘 N-Al-N 的角度, 键长为所引入原子 X 与临近 Al 成键的键长

Table 1. Structural parameters and electronic, structural and thermal properties of X-AlN (X=C, Si and TC). Bond angle α locates at the N-Al-N near the porous vacancy, and bond length is the distance between the introduced atoms and the neighbor Al.

结构	晶格常数 (Å)	键角 $\alpha(^{\circ})$	键长 (Å)	杨氏模量 (N/m)	泊松比	带隙 (eV)	热导率 (W/mK)
AlN	5.12	113.90	\	70.57	0.39	4.12/间接	6.86
C-AlN	5.51	122.08	1.94	89.02	0.50	0.65/间接	17.30
Si-AlN	5.89	138.38	2.44	79.28	0.47	1.85/间接	10.08
TC-AlN	6.08	167.63	1.96	90.95	0.41	3.95/直接	123.75

量大于其它原子, 所引起的形变仍然最强, 这是因为三角环的构型具有比单个原子更强的相互作用, 从而会对结构产生更大的影响. 补充材料中图 S1 与表 S1 指出 Ge-, Sn-与 Pb-AlN 随着原子质量继续增大, 结构形变继续加重. 补充材料中图 S2 与 S3 说明四种结构的声子谱在 Γ 点附近无虚频, 意味着其动力学稳定. 通过第一性原理分子动力学模拟, 在总模拟时长 5000 fs、温度高达 800 K 时结构无明显成键、断键情况, 意味着结构热力学稳定. 引入碳三角环时结构杨氏模量最高, 为 90.95 N/m, 该值小于文献中六方 AlN 的 137 N/m^[43]以及石墨烯的 406 N/m^[44], 这是因为复杂的构型降低了结构拉伸性能.

图 2 展示了孔状皱面 AlN 与 X-AlN 的电子结构与其对应的能态密度. AlN 的

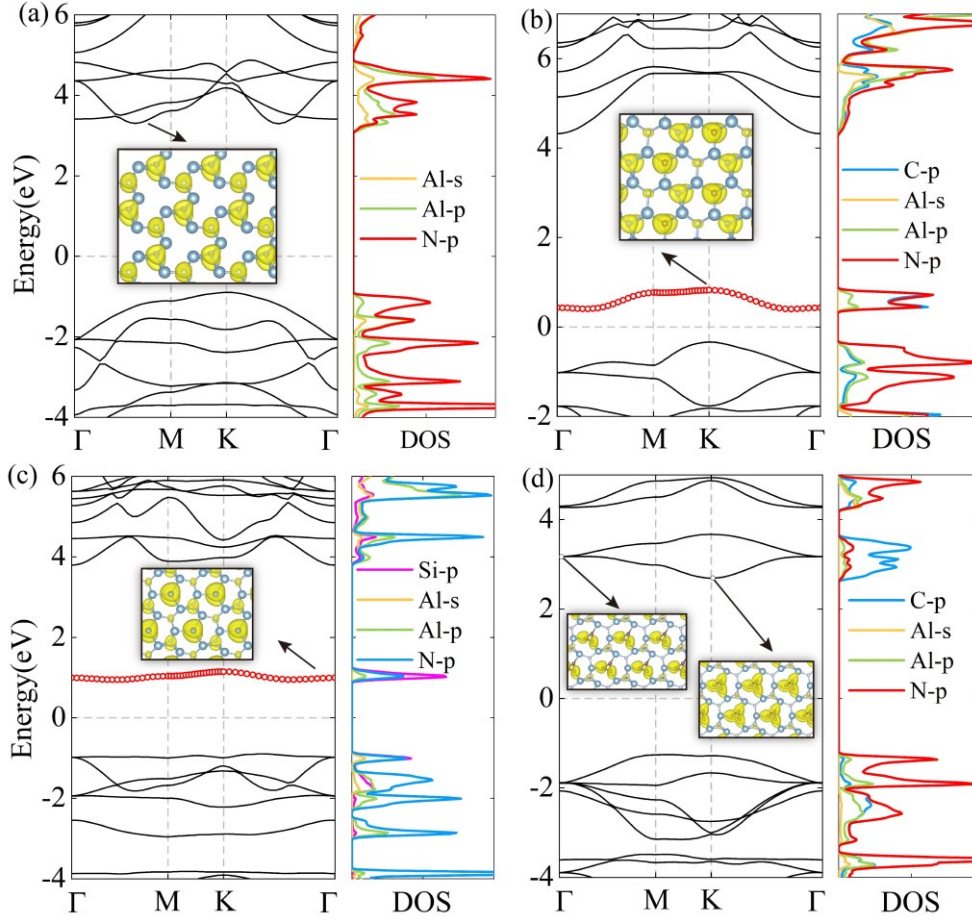


图 2 (a) AlN, (b) C-AlN, (c) Si-AlN, 与 (d) TC-AlN 的电子结构及其态密度. 费米面附近能带的部分电荷分布图插入在电子结构图中

Fig. 2. Electronic structure and density of states of (a) AlN, (b) C-AlN, (c) Si-AlN, and (d) TC-AlN.

Partial charge distributions of the band near the Fermi level are inserted in the electronic structures.

价带顶在布里渊区中的 K 点, 而导带底在 Γ 点与 M 点之间, 意味着该结构为间接带隙半导体, 带隙为 4.12 eV. C-AlN 与 Si-AlN 在费米面附近均形成一条孤立能带, 相较于 AlN, 结构带隙减小, 而 TC-AlN 不同, 其导带底的能带形状发生变化, 未产生孤立能带, 且导带底出现在 K 点, 形成间接带隙向直接带隙的转变. 为了深入了解 X-AlN 在电子结构上的变化, 我们通过计算费米面附近能带的部分电荷分布, 发现电子主要集中于 N 原子以及引入的 C、Si 和碳三角环附近. 由态密度与部分电荷分布图可知四个结构在费米面附近均存在 $N-p_z$ 轨道电子, 故生成孤立能带的原因与 N 原子无关, 其实际上源于引入的原子在成键时的电子分配. C 与 Si 原子相比于结构内其他原子与临近 Al 原子相互作用较弱, 且 Al 的 $3p$ 轨道内以 p_x 、 p_y 轨道为主, 因此两者之间主要形成 sp^2 杂化, 未形成类似石墨烯和六方 AlN 中的 π 键, 所以 C-AlN 与 Si-AlN 平带中存在孤立的、能量较高的 C/Si- p_z 局域

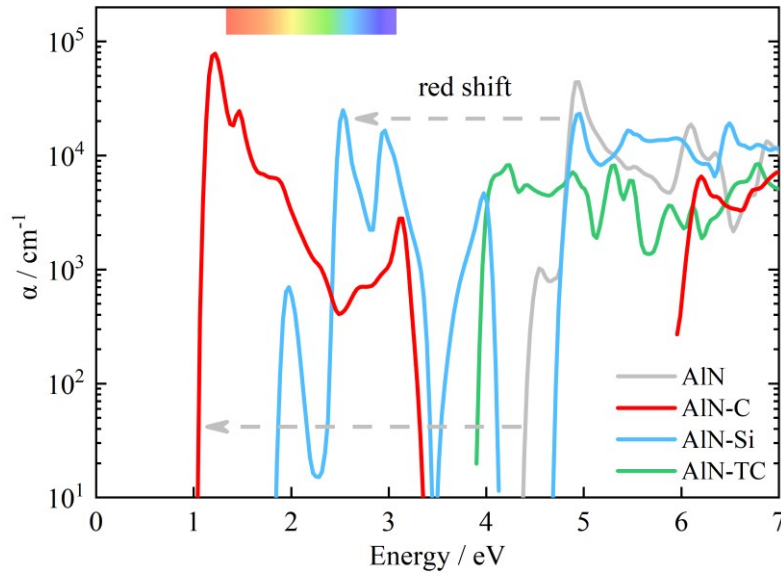


图 3 孔状皱面 AlN 与 X-AlN (X=C, Si 与 TC)的光吸收系数图

Fig.3. Optical absorption coefficients of porous buckled AlN and X-AlN (X=C, Si and TC).

轨道. TC-AlN 在费米面附近没有形成局域性强的孤立能带, 这是因为碳三角环中 C 的 p_z 轨道杂化形成 π 键, 在导带底部引入由 C 主导的能带, 如图 2(d)所示. 在 K 点处的导带底部为三个 C 原子 p_z 轨道形成的成键态, 而 Γ 点处则为相应的反成键态, 因此 K 点处能带下移, 成为整个布里渊区内的导带底. 对于价带顶部能带, 在仍是 N 的 p_z 轨道占主导时, M 点与 K 点之间能量差值仅 0.02 eV, 而相应高对称点的导带底则相差 0.29 eV, 故 TC-AlN 是在 K 点处的准直接带隙半导体, 即碳三角环引入可以使孔状皱面 AlN 实现间接带隙向直接带隙的转变.

通过对孔状空位中引入不同的原子与结构令电子结构发生改变, 从而对光学性能产生影响. 图 3 展示了孔状皱面 AlN 与 X-AlN 结构的光吸收谱. AlN 的光吸收阈值为 4.36 eV, 与其带隙相近. 电子结构中费米面附近存在孤立能带的 C-AlN 与 Si-AlN 的光吸收阈值相较于 AlN 大幅度红移, 分别为 1.03 与 1.79 eV. 这是因为孤立能带的存在令价带电子可以被激发到引入的孤立能带上, 减小电子激发所需要的能量. 两个结构的光吸收谱均出现了“间断”的特征, 即在 C-AlN 的 3.42 至 5.96 eV 能量区间内与 Si-AlN 的 4.13 至 4.68 eV 区间内不存在吸收峰, 该现象源于孤立能带与第二条导带之间的能量间隙. 因为碳三角环的杂化轨道能带降低了导带底部能量, TC-AlN 光吸收阈值红移至 3.90 eV. 值得注意的是, C-AlN 的光吸收最高峰不仅处于可见光范围内, 而且峰值较 AlN 高 78%, 因为该电子被激发在 K 点处, 此时空穴有效质量为 $0.64 m_0$; AlN 的峰值同样由 K 点激发的电子产生, 空穴有效质量为 $0.89 m_0$. C-AlN 具有更小的能级差以及载流子有效质量, 故峰值更高. Si-AlN 与 TC-AlN 在跃迁处具有更大的有效质量分别为 $1.02 m_0$ 与 $1.77 m_0$,

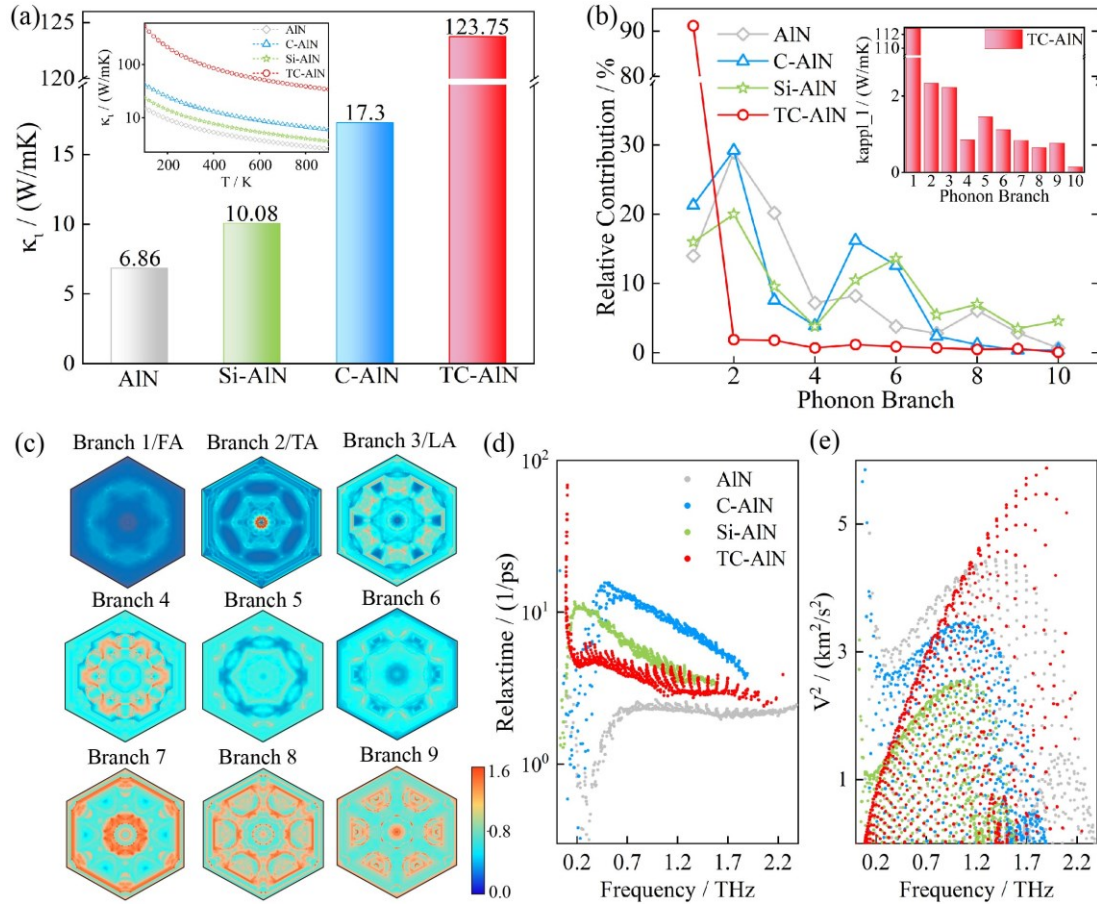


图4 孔状皱面 AIN 与 X-AIN (X=C, Si 与 TC)的 (a) 在 300K 下的晶格热导率; (b) 各声子支相对热导贡献; (d) 声子弛豫时间与 (e) 声子群速度平方. (c) 为 TC-AIN 前九支声子支非谐散射率在第一布里渊区中的分布. (a) 中的插图为随温度变化的晶格热导率; (b) 中的插图为 TC-AIN 声子支的热导贡献

Fig. 4. (a) Lattice thermal conductivity at 300 K; (b) relative thermal conductivity contribution of each phonon branch; (d) phonon relaxation time and (e) square of phonon group velocity for porous buckled AIN and X-AIN (X=C, Si and TC). (c) is the distribution of anharmonic scattering rates of the first 9 phonon branches of TC-AIN in the first Brillouin zone. The lattice thermal conductivity versus temperature is inserted in panel (a); the thermal conductivity contribution of each phonon branch of TC-AIN is inserted in panel (b).

抑制载流子的跃迁, 因此光吸收峰峰值低于 AIN. 相比于传统的单层六方 GaN-ZnO 的 $1 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 与多层新型 Haeckelite GaN-ZnO 的 $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, C-AIN 具有更高的光吸收系数越 $8.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 这代表着该材料在红光波段具有优异的发光性能^[9]. 这是因为 C-AIN 的有效质量相较于这两种化合物的有效质量($1.79 m_0$ 与 $0.69 m_0$)要更低.

热传导主要由声子热容、声子散射率与声子群速度所影响^[28, 45]. 由于热容随温度变化不明显, 热导率主要由声子散射率与群速度决定. 非谐性是影响非谐散射率的关键因素, 其通常来源于扭曲的键角与较弱的键强. 孔状皱面 AIN 在 300

K 下的热导率为 6.86 W/mK, 如图 4(a), 远低于六方 AlN、BC₃ 的 320 W/mK^[46]与 400 W/mK^[47]以及石墨烯的~3000 W/mK^[48]. 竖直方向上重叠排列的 N 原子与孔状空位的存在令键角扭曲、成键电子在键轴周围不均匀分布, 极大地增强了结构非谐性, 从而增加声子散射率, 抑制热传导. 相比之下, 高对称性的六方结构键角均为 120 度, 且具有较强键强, 声子模式较少, 因此声子散射率低、群速度高, 从而带来较高的热导. 在空位中添加 C 与 Si 后, 空位邻近的 Al 原子非谐性降低, 因此热导分别升高至 10.08 与 17.30 W/mK. 出乎意料地, TC-AlN 在 300 K 下热导高达 123.75 W/mK, 较 AlN 高 17 倍, 并在 100 至 900 K 的温度区间内均高于 AlN 和 C/Si-AlN, 这意味着空位中的碳三角环可以极大地提高热传导效率. 为了探究这一现象的物理机制, 我们在图 4(b)中列出每个结构前十声子支的对热导的贡献百分比. TC-AlN 中第一支声子支, 即声学支 FA, 具有最大的热导贡献 112 W/mK, 占整体热导的 91%. 其余三个结构的热导则主要由第二支声子支, 即声学支 TA 主导, 其贡献占比约 20%至 30%.

在图 4(c)中列出了 TC-AlN 在 300 K 下前九支声子支的声子散射率在第一布里渊区下的分布图, 可以看出 FA 具有超低的声子散射率, 即该支的热传导几乎没有受到声声光三声子散射的影响. 而第三支声子支 LA 支具有声学支中最大的散射率, 与光学支具有更多的交叉, 更容易发生三声子散射过程. 这是因为 FA 声子模式为垂直于面内的振动方式, TC-AlN 孔中的碳三角环和邻近的 Al 原子形成了强共价键, 抑制声子在竖直方向上振动, 减小结构在该方向上的非谐性并降低该支散射率, 增大了 FA 支热导率. 这一结果与 3-9 BC₃ 的热传导过程中 TC 的原子共振增强群速度不同^[28], 代表着不同结构中, 尽管具有相似的结构特征, 但所处环境不同会令其物理机制截然不同. 图 4(d)中给出了四个结构的随频率分布的

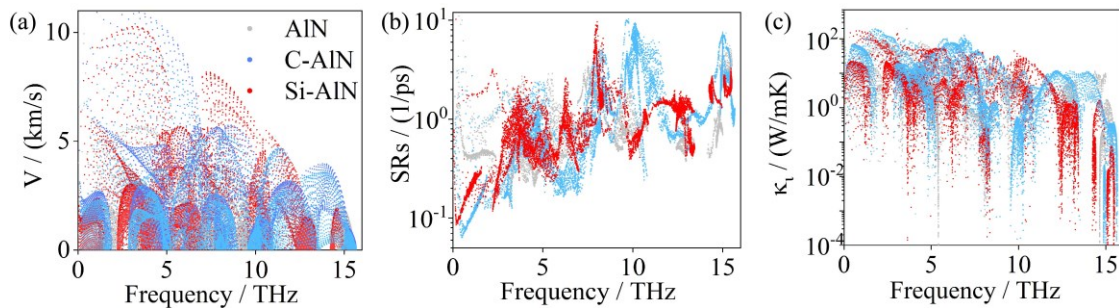


图 5 孔状皱面 AlN 与 X-AlN (X=C 与 Si)随频率变化的 (a) 声子群速度; (b) 非谐散射率; (c) 晶格热导率

Fig. 5. (a) Phonon group velocity, (b) anharmonic scattering rates, and (c) lattice thermal conductivity versus frequency for porous buckled AlN and X-AlN (X=C and Si).

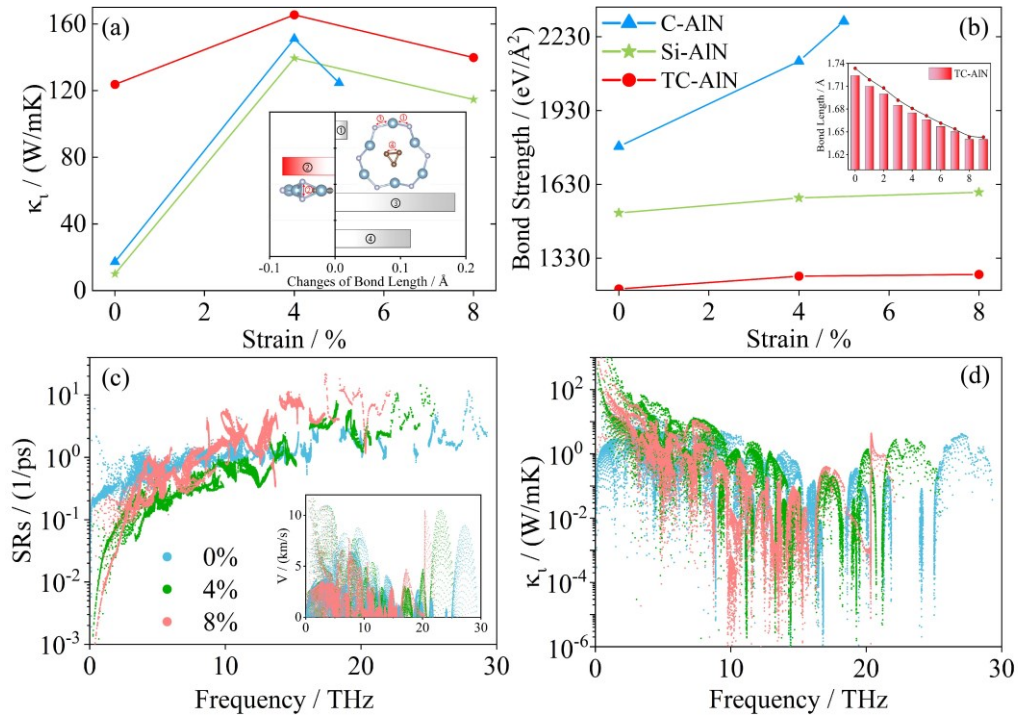


图 6 X-AIN (X=C, Si 与 TC)在不同应变下的 (a) 300 K 下晶格热导率; (b) N-N 键键强. TC-AIN 的 (c) 非谐散射率与 (d) 频率变化的晶格热导. 8%应力下 N-N 键键长改变量、随应力变化的键长与群速度作为插图分别在 (a), (b), (c) 中

Fig. 6. (a) Lattice thermal conductivity at 300 K, (b) N-N bond strength versus frequency at different strains for X-AIN (X=C, Si and TC), and (c) anharmonic scattering rates, and (d) lattice thermal conductivity distribution Changes of N-N bond length for TC-AIN. The changes of bond length at 8% strain, bond lengths with variation of strains, and group velocity of TC-AIN as the insets of panels (a), (b), and (c), respectively.

声子弛豫时间, 仅 TC-AIN 的 FA 支具有较高的弛豫时间, 其余结构在低频处弛豫时间均处于较低的范围, 随着频率升高, 弛豫时间先上升后下降. 图 4(f)中 TC-AIN 的最大声子群速度约 $5.88 \text{ km}^2/\text{s}^2$, 出现在低频, 与声子弛豫时间共同作用, 对总热导率的贡献占主导作用, 并远大于其他结构. 孔状皱面 AIN 因其空位附近的 Al 原子具有 sp^2 杂化的特征, 不对称的结构令 Al-N 键易扭曲弯折, 极大地增强结构非谐性, 故其具有最大的非谐散射率与最小的声子群速度使热导率最低, 如图 5 所示. C-AIN 与 Si-AIN 具有相近的散射率因为其构型相同, 仅空位处引入的原子不同, 但前者具有与 N 原子类似的原子质量与尺寸, 具有最小结构形变与更强的键强, 因此更大的群速度带来更高的热导.

对结构施加双轴应变可在一定范围内有效调控结构与热传导性质. 在常规二维结构中, 施加双轴应变会显著扩大晶格并增大原子之间距离, 使声子模式软化并降低群速度, 最终减小热导率; 图 6(a)中施加双轴应变下的 X-AIN (X=C, Si 与

TC)在 300 K 下的热导率则呈现出异常的先上升后下降趋势, 在 4%拉伸应变时热导率高达 165 W/mK, 随着应变增加热导率缓慢下降. 以 TC-AlN 为例, 图 6(a)与 (b)中的插图给出了 TC-AlN 各键在 4%应变下的键长变化量与 0%至 8%应变时 N-N 键键长变化, 发现仅沿 z 轴方向堆叠的两个 N 原子之间的 N-N 键随应变逐渐缩小, 其余键均增大. C-AlN 与 Si-AlN 具有相同现象, 如补充材料中图 S4 所示. 这是因为随着晶格拉伸, Al-N 键逐渐延长, 在远离平面的两个 N 原子上施加向平面靠拢的力, 从而减小 N-N 键长, 并在 8%拉伸应变时收敛至 1.64 Å. 同样地, 键长缩短会增强键强, 如图 6(b)与补充材料表 S2 所示, 三个结构的键强随应变的增加而增大, 其中 TC-AlN 在 0%时有最大的结构形变, 导致 N-N 键被拉长, 故初始键强最弱且上升幅度小, Si-AlN 同理; C-AlN 中 C 原子尺寸小, 对 AlN 结构影响不大, 因此有强的初始 N-N 键强且随应变增大时上升幅度最大, 但也令所能承受应变最小仅 5%. 一方面, 增大 N-N 键强降低结构非谐性, 提高结构热导率, 该键倾向于在低应变下减小非谐散射率来增大热导, 在高应变下会因为晶格扩张而升高来降低热导. 从图 6(c)中可知 TC-AlN 在 4%应变时散射率明显高于 8%时散射率. 另一方面, 结构在应变作用下所带来的声子模软化会降低声子群速度, 这会令热导在持续应变下逐渐减小. C-AlN 与 Si-AlN 散射率与群速度具有相同变化趋势, 见补充材料图 S5. 因此, 在散射率与群速度的相互竞争下, 便出现了孔状皱面 X-AlN 随应变下的异常热导行为: 热导随应变逐渐上升并在 4%时开始下降, 其中热导上升由 N-N 键强减小的非谐散射率所主导, 下降则源于结构扩张带来的声子模软化.

4 结 论

基于第一性原理计算与结构搜索, 本工作提出一种独特的孔状皱面 AlN 结构, 通过在孔中引入 C, Si 原子与碳三角环来构建 X-AlN ($X=C, Si$ 与 TC)结构体系, 并运用声子谱与分子动力学方法证实了四个结构的稳定性. 孔中所引入的结构单元对 AlN 产生形变逐渐增强, 对其结构、电子结构与热传导性质产生显著影响. 首先, 我们发现 C-AlN 与 Si-AlN 在费米面附近生成一条孤立能带, 因为 C/Si 与邻近 Al 原子相互作用较弱, 其 p_z 轨道未形成 π 键, 在费米面附近成局域平带, 因此令光吸收峰增强且红移; TC-AlN 中碳三角环的 C- p_z 轨道互相杂化, 成键态令导带底从 Γ 点移至 K 点, 形成间接带隙向直接带隙转变. 其次, 孔状皱面 AlN 具有最低的热导率因为非对称 Al-N 键以及竖直排列的 N-N 键; 空位引入 C 与 Si 原子可

减小结构非谐性, 前者具有更小结构形变因此有更高的热导; TC-AlN 中碳三角环抑制垂直于面内振动的声子 FA 散射, 且增强的键强令结构非谐性减弱, 所以具有最高的热传导能力. 最后, 我们揭示了双轴应变调控导致 X-AlN 出现异常热导的物理机制: 应变较小时增强的竖直 N-N 键强占主导, 弱化非谐性、降低散射率并增强热导; 应变大于 4% 时晶格扩张占主导, 声子模软化减小声子群速度从而降低热导. 在这两者共同作用下, 使 X-AlN 随应变下出现先上升后下降的异常热导趋势.

参考文献

- [1] Robinson J A 2018 *APL Mater.* **6** 058202
- [2] Shi L, Xu A, Zhao T 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 1987
- [3] Cai Y, Liu Y, Xie Y, Zou Y, Gao C, Zhao Y, Liu S, Xu H, Shi J, Guo S, Sun C 2020 *APL Mater.* **8** 021107
- [4] Ye Q, Shen Y, Yuan Y, Zhao Y F, Duan C G 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 217710 (in Chinese) [叶倩, 沈阳, 袁野, 赵祎峰, 段纯刚 2020 物理学报 **69** 217710]
- [5] Chen R, Wang Y F, Wang Y X, Liang Q, Xie Q 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 127301 (in Chinese) [陈蓉, 王远帆, 王熠欣, 梁前, 谢泉 2022 物理学报 **71** 127301]
- [6] Liang H P, Duan Y F 2022 *Chin. Phys. B* **31** 076301
- [7] Lv F, Liang H P, Duan Y F 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 663
- [8] Wan X G, Turner A M, Vishwanath A, Savrasov S Y 2011 *Phys. Rev. B* **83** 205101
- [9] Liang H P, Duan Y F 2021 *Nanoscale* **13** 11994
- [10] Akal L, Kusuki Y, N Shiba, Takayanagi T, Wei Z X 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 061604
- [11] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A 2004 *Science* **306** 666
- [12] Lu X B, Zhang G Y 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 077305 (in Chinese) [卢晓波, 张广宇 2015 物理学报 **64** 077305]
- [13] Cao Y, Fatemi V, Fang S, Watanabe K, Taniguchi T, Kaxiras E, Jarillo-Herrero P 2018 *Nature* **556** 43
- [14] Tan X, Xin Z Y, Liu X J, Mu Q G 2013 *Adv. Mater. Research* **821-822** 841
- [15] Shimada K, Sota T, Suzuki K 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4951
- [16] Zhang H, Yu S, Liu F, Wang Z, Lu M, Hu X, Chen Y, Xu X 2017 *Sci. China-Phys. Mech. Astron.* **60** 044311
- [17] Feng J H, Tang L D, Liu B W, Xia Y, Wang B 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 116302 (in

- Chinese) [冯嘉恒, 唐立丹, 刘邦武, 夏洋, 王冰 2013 物理学报 **62** 116302]
- [18] Lin Z, Guo Z Y, Bi Y Z, Dong Y C 2009 Acta phys. Sin. **58** 191707(in Chinese)[林竹, 郭志友, 毕艳君, 董玉成 2009 物理学报 **58** 191707]
- [19] Cheng L, Wang D X, Zhang Y, Su L P, Chen S Y, Wang X F, Sun P, Yi C G 2018 Acta Phys. Sin. **67** 047101(in Chinese)[程丽, 王德兴, 张杨, 苏丽萍, 陈淑妍, 王晓峰, 孙鹏, 易重桂 2018 物理学报 **67** 047101]
- [20] Gao X Q, Guo Z Y, Cao D X, Zhang Y F, Sun H Q, Deng B 2010 Acta Phys. Sin. **59** 341408(in Chinese)[高小奇, 郭志友, 曹东兴, 张宇飞, 孙慧卿, 邓贝 2010 物理学报 **59** 341408]
- [21] Almeida Jr E de, Brito Mota F de, Castilho C de, Kakanakova-Georgieva A, Gueorguiev G K 2012 *Eur. Phys. J. B* **85** 48
- [22] Jia Y P, Shi Z M, Hou W T, Zang H, Jiang K, Chen Y, Zhang S L, Qi Z B, Wu T, Sun X J, Li D B 2020 *npj 2D Mater. Appl.* **4** 31
- [23] Gürbüz E, Cahangirov S, Durgun E, Ciraci S 2017 *Phys. Rev. B* **96** 205427
- [24] Zhou R, Liang H P, Duan Y F, Wei S H 2023 *J. Phys. Chem. Lett.* **14** 737
- [25] Sheng X L, Yan Q B, Ye F, Zheng Q R, Su G 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 155703
- [26] Zhang J, Wang R, Zhu X, Pan A, Han C, Li X, Zhao D, Ma C, Wang Q, Su H, Niu C 2017 *Nat. Commun.* **8** 683
- [27] Liu W H, Luo J W, Li S, Wang L W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 184308
- [28] Liang H P, Zhong H Z, Huang S, Duan Y F 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 10975
- [29] Oganov A R, Ma Y, Lyahov A O, Valle M, Gatti C 2010 *Rev. Mineral. Geochem.* **71** 271
- [30] Oganov A R, Lyahov A O, Valle M 2011 *Acc. Chem. Res.* **44** 227
- [31] Oganov A R, Glass C W 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 244704
- [32] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [33] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [34] Kresse H, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [35] Kresse H, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [36] Kresse H, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [39] Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *Comput. Phys. Commun.* **251** 102
- [40] Jia W, Cao Z, Wang L, Fu J, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *Comput. Phys.*

Commun. **184** 9

- [41] Atsush T, Isa T 2015 *Scripta Mater.* **108** 1
- [42] Li W, Carrete J, Katcho N A, Mingo N 2014 *Comput. Phys. Commun.* **185** 1747
- [43] Homayoun J, Bahram A R, Mahdi F 2018 *Solid State Commun.* **282** 21
- [44] Cheng Z F, Zheng R L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 104701 (in Chinese) [程正富, 郑瑞伦 2016 物理学报 **65** 104701]
- [45] Lv F, Liang H P, Duan Y F 2023 *Phys. Rev. B* **107** 045422
- [46] Koh Y R, Mamun A, Bin Hoque M S, Liu Z Y, Bai T Y, Hussain K, Liao M E, Li R Y, Gaskins J T, Giri A, Tomko J, Braun J L, Gaevski M, Lee E, Yates L, Goorsky M S, Luo T F, Khan A, Graham S, Hopkins P E 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 29443
- [47] Mortazavi B, Shahrokhi M, Raeisi M, Zhuang X, Pereira L F C, Rabczuk T 2019 *Carbon* **149** 733
- [48] Lindsay L, Broido D A, Mingo N 2010 *Phys. Rev. B* **82** 115427

Absorption Modulation and Anomalous Thermal Transport in Two-dimensional X-AlN(X=C,Si,TC) Semiconductor^{*}

Gang Zhao¹⁾ Hanpu Liang²⁾ Yifeng Duan^{1)†}

1) (*School of Materials and Physics, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China*)

2) (*Beijing Computational Science Research Center, Beijing 100193, China*)

Abstract

Aluminum nitride (AlN) are of paramount importance for developing electronic devices because of excellent stability and thermal transport performance. However, lack of novel materials which can provide colorful physical and chemical properties seriously hinder to further digging out application potential. In this work, we perform an evolutionary structural search based on first-principles calculation and verify the dynamic and thermal dynamic stability of porous buckled AlN and X-AlN (X=C, Si, and TC) structural system, which constructs by introducing C, Si atoms and triangular carbon (TC) in the porous vacancy of AlN, by calculating phonon spectra and first-principles molecular dynamic simulations. Structural deformation becomes gradually serious with the increase of structural unit size and significantly influences structural, electronic, and thermal transport properties. In the first, we point out that a flat energy band appears around the Fermi level in C-AlN and Si-AlN because of weak interatomic interaction between C/Si and the neighbor Al atoms. Unoccupied C-/Si- p_z and Al- p_z do not form π bond and only arises a localized flat band near Fermi level, and thus the absorption peaks of structures are enhanced and occur redshift. Bonding state of π bond from hybridized C- p_z orbitals in triangular carbon of TC-AlN lowers the energy of conduction band at K point in the first Brillouin zone and the corresponding antibonding state raises the band at Γ , thus transition from indirect bandgap of AlN to direct bandgap of TC-AlN appears. Secondly, porous buckled AlN shows the lowest thermal conductivity due to asymmetric Al-N bonds around the porous vacancy and vertical stacked N-N bonds. Introduced C and Si atoms both decrease structural anharmonicity, while the former has a relatively small distortion and thus a higher thermal conductivity. Triangular carbon in TC-AlN hinders phonon scattering between FA and other phonon modes and has the weakest anharmonicity because of the strongest bond strength, and obtains the highest thermal transport performance. Finally, we unveil that physical mechanism that anomalous thermal conductivity in X-AlN system by modulation of biaxial tensile strain. Enhanced

vertical N-N bonds dominate thermal transport due to its weaker anharmonicity with a slightly strain, and when over the 4% tensile strain, soften phonon modes decrease phonon velocity and thus hinders the thermal transport process. Therefore, the anomalous thermal transport behavior, i.e., thermal conductivity rises first and then drops versus applied biaxial strain, occurs. Our work paves the way to modulate two-dimensional AlN performance and provides new insight for designing promising novel two-dimensional semiconductors.

Keywords: two-dimensional semiconductor, thermal transport, electronic structure, biaxial stress-strain

PACS: 63.20.dk, 71.20.Nr, 44.10.+i, 73.22.-f

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11774416).

† Corresponding author. E-mail: yifeng@cumt.edu.cn