

二维Nb₂SiTe₄基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究

罗雄 孟威威 陈国旭佳 管晓溪 贾双凤 郑赫 王建波

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb₂SiTe₄-based materials

Luo Xiong Meng Wei-Wei Chen Guo-Xu-Jia Guan Xiao-Xi Jia Shuang-Feng Zheng He Wang Jian-Bo

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 197102 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20200848

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200848>

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

钡作为掺杂元素调控铅基钙钛矿材料的毒性和光电特性

Barium as doping element tuning both toxicity and optoelectric properties of lead-based halide perovskites

物理学报. 2019, 68(15): 157101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190596>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

应力调控下二维硒化锗五种同分异构体的第一性原理研究

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

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

H, Cl和F原子钝化Cu₂ZnSnS₄(112)表面态的第一性原理计算

First-principles study of H, Cl and F passivation for Cu₂ZnSnS₄(112) surface states

物理学报. 2018, 67(16): 166401 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180626>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K₂Ti₆O₁₃)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K₂Ti₆O₁₃)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

碱金属和碱土金属掺杂二维GaN材料电磁特性的第一性原理计算

First-principles study of magnetic properties of alkali metals and alkaline earth metals doped two-dimensional GaN materials

物理学报. 2019, 68(23): 237303 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191246>

二维 Nb₂SiTe₄ 基化合物稳定性、电子结构和光学性质的第一性原理研究*

罗雄¹⁾ 孟威威^{1)†} 陈国旭佳¹⁾ 管晓溪¹⁾

贾双凤¹⁾ 郑赫^{1)2)3)‡} 王建波^{1)††}

1) (武汉大学物理科学与技术学院, 电子显微镜中心, 人工微结构教育部重点实验室和高等研究院, 武汉 430072)

2) (武汉大学苏州研究院, 苏州 215123)

3) (武汉大学深圳研究院, 深圳 518057)

(2020 年 6 月 4 日收到; 2020 年 6 月 18 日收到修改稿)

基于第一性原理计算, 确定了 3 种稳定未被报道的 Nb₂SiTe₄ 基化合物 (A₂BX₄: Nb₂SiSe₄, Nb₂SnTe₄ 和 Ta₂GeTe₄), 研究了其电子结构, 光学性质以及应力工程对其电子结构的调控. 计算结果表明上述 3 种化合物具有类似 Nb₂SiTe₄ 的窄带隙值、强的光吸收性能以及显著的光学各向异性, 可用于光电器件之中. 其晶格常数范围为 $6.04 \text{ \AA} \leq a \leq 6.81 \text{ \AA}$, $7.74 \text{ \AA} \leq b \leq 8.15 \text{ \AA}$. Ta₂GeTe₄ 的晶格参数与 Nb₂SiTe₄ 几乎相同, 带隙值减小了 0.15 eV, 可应用于远红外光探测. 应力工程表明外加双轴拉伸应力可减小 A₂BX₄ 体系带隙值. 外加双轴压缩应力时, A₂BX₄ 体系价带顶轨道可出现反转 (Nb₂SiTe₄, Nb₂GeTe₄ 和 Ta₂GeTe₄), 由 B 位阳离子占据态 d 轨道主导转变为 B 位阳离子占据态 d 轨道与 X 位阴离子满 p 轨道共同主导, 导致带隙值变化趋势异常. 我们预测该价带顶轨道的反转可有效降低空穴有效质量, 促进载流子的迁移, 有助于器件性能的提升.

关键词: Nb₂SiTe₄, 元素替换, 应力工程, 第一性原理

PACS: 71.20.-b, 85.60.Gz, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.69.20200848

1 引言

自石墨烯被成功剥离以来^[1], 二维层状材料因其新奇的物理特性及其在纳米器件中的特殊应用而被大家广泛关注. 石墨烯得益于其特殊的狄拉克锥型能带结构而具有很高的载流子迁移率. 然而其零带隙的特性限制了其在电子器件中的应用, 如场效应晶体管^[2]. 因此, 打开石墨烯带隙或者寻找其他二维层状半导体材料一度成为研究的热点^[3]. 前

者可以依靠二维异质结的构建实现^[4], 后者则引导大家发现诸多具有高载流子迁移率的二维材料候选, 如 h-BN^[5], 过渡金属二硫化物^[6], 黑磷^[7]等. 其中得益于高周期的外壳层 p 轨道影响, 二维碲化物常拥有较小的带隙值, 广泛应用于热电 (如 Bi₂Te₃^[8]) 和红外光探测等领域 (如 Nb₂SiTe₄^[9]). 二维层状 Nb₂SiTe₄ 具有空气中稳定、带隙窄、载流子类型可调以及对中红外光谱的响应良好等优异特性. 其块材带隙约 0.4 eV, 室温下载流子迁移率可达 $\sim 100 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[9]. 其单层材料的理论带隙值约

* 国家自然科学基金 (批准号: 51871169, 51671148, 11674251, 51501132, 51601132)、江苏省自然科学基金 (批准号: BK20191187)、中央高校基本科研业务费专项资金 (批准号: 2042019kf0190)、深圳市科创委基础研究面上项目 (批准号: JCYJ20190808150407522) 和中国博士后科学基金 (批准号: 2019M652685) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: meng@whu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: zhenghe@whu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: wang@whu.edu.cn

为 0.8 eV, 可应用于光伏器件之中^[10]. 此外, 理论计算表明单层 Nb₂SiTe₄ 具有强的各向异性和铁磁性, 可应用于压敏器件之中^[11].

然而, 受限材料晶格不匹配的问题, 二维异质结器件的功能层界面处极易产生应力和缺陷. 界面应力会导致二维材料晶格出现自适应畸变, 影响原材料的电子结构等^[12]; 缺陷核心会形成有害深能级捕获载流子, 进而影响器件的整体性能^[13]. 为了减少二维异质结器件界面处的晶格失配, 基于同族元素的合金化方法常被用来调控功能层的晶格参数, 同时保持母相结构的优良性质. 此外, 应力工程^[14] 则被用来探究二维材料的晶格参数、电子结构和光学性质等对外应力的响应, 实现可控应力下的性能调控. 基于此, 为了优化 Nb₂SiTe₄ 异质结器件的潜在界面失配, 提升器件性能表达, 我们通过第一性原理计算对 Nb₂SiTe₄ 体系进行探究. 我们采用同族元素替换法得到 27 种 Nb₂SiTe₄ 基化合物 (A₂BX₄) 组合. 通过第一性原理能量计算, 筛选出稳定的组合, 计算其电子结构和光学性质, 为 Nb₂SiTe₄ 的实验室合金化提供选择依据. 为了研究实际器件中可能存在的由晶格失配造成的面内应力影响, 我们针对 Nb₂SiTe₄ 基化合物进行外应力的模拟, 探究了其对电子结构的影响, 为 Nb₂SiTe₄ 基微纳器件的可控制备和性能调控提供了理论指导.

2 理论计算方法

我们采用 VASP 软件进行 Nb₂SiTe₄ 基化合物的模拟. 为了简化计算, 本文采用自由单层 A₂BX₄ 模型进行讨论, 所用晶胞的真空层为 20 Å (1 Å = 0.1 nm). 用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof^[15,16] 来处理电子间的交换关联作用. 布里渊区的 K 点网格划分采用 Monkhorst-Pack^[17] 方法. K 网格选为 6 × 5 × 1, 截断能为 500 eV, 原子间的相互作用力收敛标准为 0.01 eV/Å. HSE06 杂化泛函^[18] 用来计算更准确的带隙值和能带结构. 声子谱的计算采用 PHONOPY^[19] 软件中有限位移法进行.

3 计算结果与讨论

3.1 A₂BX₄ 化合物的稳定性

以 Nb₂SiTe₄ 为代表的 A₂BX₄ 化合物具有单斜晶体结构, 空间群为 P2₁/c, 其晶体结构如图 1(a)

所示, A 与 B 位阳离子被 X 位阴离子夹在中间, 形成三明治结构. 我们采用同族元素 (A = V/Nb/Ta; B = Si/Ge/Sn; X = S/Se/Te) 进行替换, 共有 27 种不同 A₂BX₄ 化合物组合. 为了研究其理论上的稳定性, 我们计算了化学势能窗口. 该判断稳定性的方法广泛应用于多种材料体系. 其原理是计算实验上已合成的同元素组合的竞争相或可能分解的二次相的形成焓, 若存在化学势能窗口, 则该化合物理论上可以稳定存在; 若不存在化学势能窗口, 则该化合物一定存在一条分解路径, 分解为其竞争相或二次相及其组合. 我们以 Nb₂SiTe₄ 为例, 详细介绍如何计算其化学势能窗口. 首先查询 MaterialsProject^[20] 数据库可知 Nb₂SiTe₄ 存在 Nb₄SiTe₄ 和 Nb₃SiTe₆ 两种竞争相, 与 NbTe₄, Nb₃Te₄, NbTe₂, Nb₅Te₄, Nb₅Si₃, NbSi₂ 共有 6 种二次相. 为了满足 Nb₂SiTe₄ 的稳定条件, 有如下等式:

$$2\mu_{\text{Nb}} + \mu_{\text{Si}} + 4\mu_{\text{Te}} = \Delta H(\text{Nb}_2\text{SiTe}_4), \quad (1)$$

其中, μ 为对应元素的化学势, ΔH 为对应化合物的形成焓. 为了避免形成竞争相和二次相, 还需满足以下关系:

$$4\mu_{\text{Nb}} + \mu_{\text{Si}} + 4\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{Nb}_4\text{SiTe}_4), \quad (2)$$

$$3\mu_{\text{Nb}} + \mu_{\text{Si}} + 6\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{Nb}_3\text{SiTe}_6), \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Nb}} + 4\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{NbTe}_4), \quad (4)$$

$$3\mu_{\text{Nb}} + 4\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{Nb}_3\text{Te}_4), \quad (5)$$

$$\mu_{\text{Nb}} + 2\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{NbTe}_2), \quad (6)$$

$$5\mu_{\text{Nb}} + 4\mu_{\text{Te}} < \Delta H(\text{Nb}_5\text{Te}_4), \quad (7)$$

$$5\mu_{\text{Nb}} + 3\mu_{\text{Si}} < \Delta H(\text{Nb}_5\text{Si}_3), \quad (8)$$

$$\mu_{\text{Nb}} + 2\mu_{\text{Si}} < \Delta H(\text{NbSi}_2). \quad (9)$$

结合不等式组 (1)–(9), 可以得到闭合的化学势能区间, 如图 1(b) 阴影部分所示. 阴影区域的边界即为实验室合成 Nb₂SiTe₄ 时可能出现的竞争杂相, 可以通过调控各组分浓度 (分压) 来抑制杂相的形成. 为了有效合成 Nb₂SiTe₄, 应选择贫 Nb 富 Te 的环境. 我们去除了不存在化学势能窗口的组合, 筛选出 Nb₂SiSe₄, Nb₂SiTe₄, Nb₂GeTe₄, Nb₂SnTe₄ 和 Ta₂GeTe₄ 共 5 种稳定存在的 A₂BX₄ 组合. 其中 Nb₂SiTe₄^[21] 与 Nb₂GeTe₄^[22] 的多层块体材料已被实验合成, 其单层材料也被理论证实可以稳定存在. Nb₂SiSe₄, Nb₂SnTe₄ 与 Ta₂GeTe₄ 3 种化合物未经报道. 值得一提的是, Snyder 等^[23] 报道在实验上合成了 TaGe_{0.6}Te₂, 但并未给出严格的晶体结

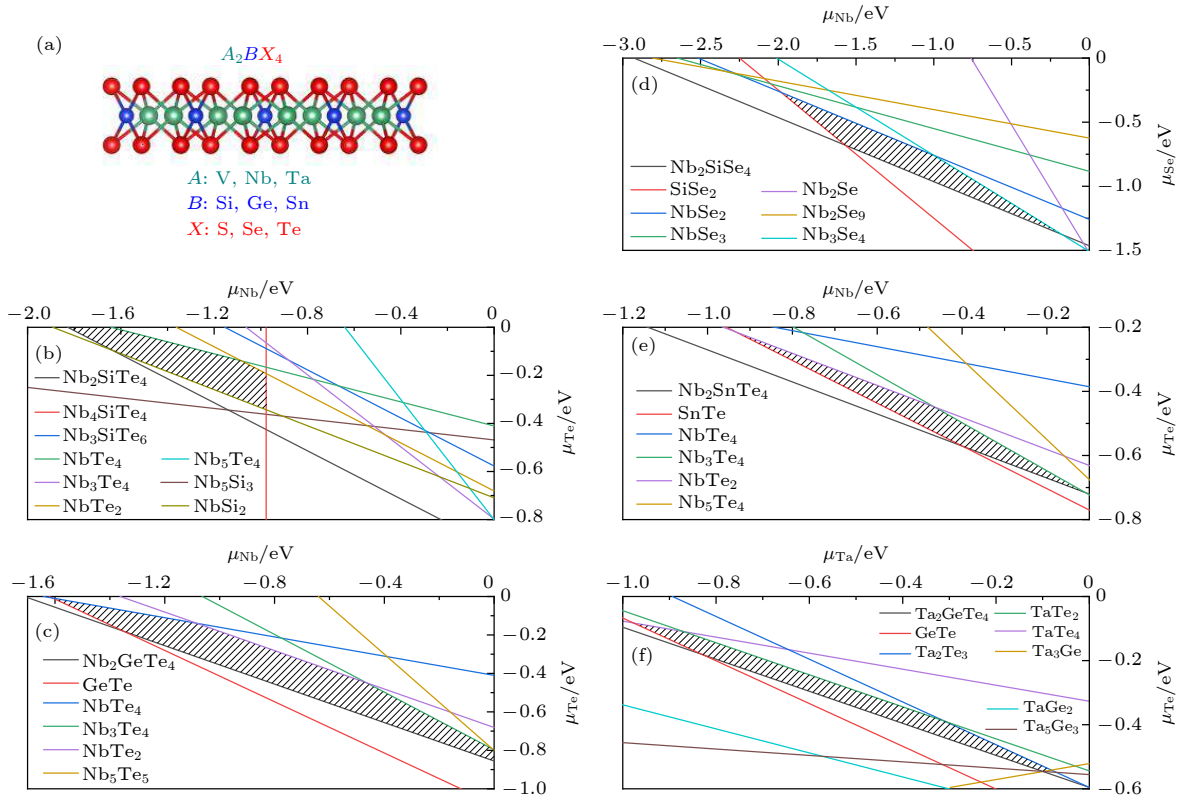


图 1 (a) 二维 A_2BX_4 化合物的晶体结构图; (b)–(f) 筛选出的 5 种稳定 A_2BX_4 化合物的化学势能窗口图, 分别对应 Nb_2SiTe_4 , Nb_2GeTe_4 , Nb_2SiSe_4 , Nb_2SnTe_4 和 Ta_2GeTe_4 .

Fig. 1. (a) Crystal structure of A_2BX_4 compounds; (b)–(f) Chemical potential windows for 5 stable A_2BX_4 compounds corresponding to Nb_2SiTe_4 , Nb_2GeTe_4 , Nb_2SiSe_4 , Nb_2SnTe_4 and Ta_2GeTe_4 , respectively.

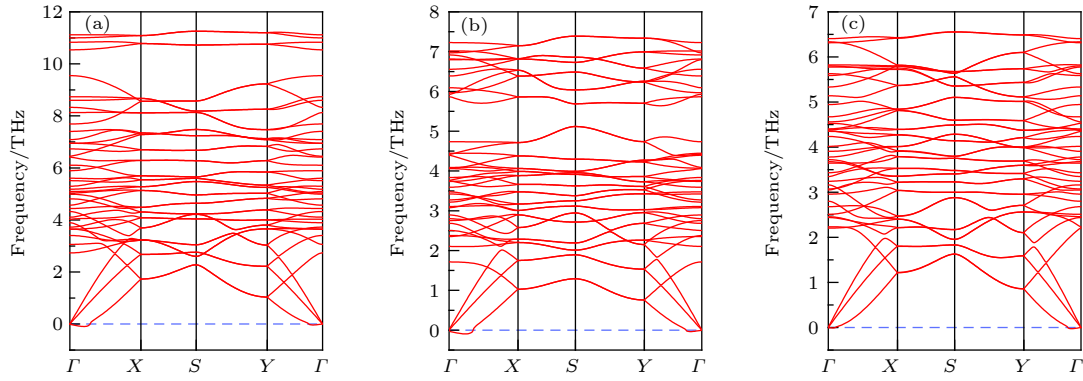
构与原子占位, 不能作为 Ta_2GeTe_4 结构的参考。可以看出, A_2BX_4 系列材料主要存在于 Nb 和 Te 组合之中。B 位离子的变化对 Nb-Te 组合稳定性的影响相对较小。上述化合物均可以在富 Se/Te 环境下合成, 表明阴离子的分压增大可以促进其纯相的制备。单层 A_2BX_4 的制备可以通过块材的机械剥离。Fang 等^[10] 和 Zhang 等^[11] 结合第一性原理计算, 报道了 Nb_2SiTe_4 和 Nb_2GeTe_4 的理论单层剥离能分别为 0.42(0.43) J/m² 和 0.41(0.42) J/m², 与石墨烯, MoS₂ 和 GeS 接近^[11], 表明其单层制备切实可行。Zhao 等^[9] 通过胶带剥离, 得到了厚度为 7.5 nm(约 10 层) 的多层 Nb_2SiTe_4 材料。对于 Nb_2SiSe_4 , Nb_2SnTe_4 与 Ta_2GeTe_4 3 种未被报道的化合物, 需要首先合成其块材纯相。得益于典型的三明治构型, A_2BX_4 系列材料的层间耦合来源于上下两层邻近 X 阴离子的相互作用, 其单层剥离能主要取决于 X 阴离子。当 $X = \text{Te}$ 时, A_2BTe_4 的理论剥离能接近报道的 0.4 J/m²。

为了进一步确认 A_2BX_4 系列化合物的稳定性, 我们通过有限位移法计算了上述 3 种新化合物

(Nb_2SiGe_4 , Nb_2SnTe_4 和 Ta_2GeTe_4) 的声子谱。声子谱若存在虚频, 则对应化合物的晶格存在自发沿特定方向振动的趋势, 俗称“软晶格”, 表明该化合物动力学不稳定, 可以退化成对称性更低的结构, 通过扩胞优化可以得到最终的稳定结构。如图 2 所示, 在 0 K 下, 3 种化合物的声子谱在 Γ -X 与 Γ -Y 方向存在很小的虚频, 频率小于 -0.1 THz(-3.3 cm⁻¹)。造成此种微小虚频的来源主要有两点: 1) 有限尺寸晶胞下对力常数的计算不够准确; 2) 计算中考虑单层二维材料时, 丢失了第三维度的平移对称性。可以通过扩胞来消除 Γ 点处的微小虚频。考虑到扩胞成倍的增加计算成本, 我们并未进行此种小虚频的完美消除。结合前文化学势能窗口的计算, 足以说明 Nb_2SiSe_4 , Nb_2SnTe_4 和 Ta_2GeTe_4 3 种化合物的稳定性。

3.2 5 种稳定的 A_2BX_4 化合物的晶格常数, 电子结构和光学性质

我们归纳了上述 5 种稳定的 A_2BX_4 单层材料的晶格常数和带隙值, 如表 1 所示。 Nb_2SiSe_4 , Nb_2 -

图 2 0 K 下基于 PBE 计算的声子谱 (a) Nb₂SiSe₄; (b) Nb₂SnTe₄; (c) Ta₂GeTe₄Fig. 2. PBE calculated phonon dispersions for (a) Nb₂SiSe₄, (b) Nb₂SnTe₄ and (c) Ta₂GeTe₄ under 0 K.

SnTe₄ 和 Ta₂GeTe₄ 均具有更窄的带隙值, 其块材具有更远的红外光响应范围. 为了验证计算的可靠性, 我们对比了文献报道的 Nb₂SiTe₄ 与 Nb₂GeTe₄ 的带隙值. 可以看出, 基于 PBE 和 HSE06 计算的带隙值与文献报道的非常接近. Nb₂SiTe₄ 的理论晶格常数为 $a = 6.40 \text{ \AA}$, $b = 7.92 \text{ \AA}$, 与实验值非常吻合 ($a = 6.30 \text{ \AA}$, $b = 7.90 \text{ \AA}$). 通过同族元素替代, 其晶格常数可以得到有效调控: a 的调控范围为 $6.04\text{--}6.81 \text{ \AA}$, b 的调控范围为 $7.74\text{--}8.15 \text{ \AA}$, 在进行不同二维异质结构建时, 有了更多的晶格选择以匹配衬底. 值得一提的是 Ta₂GeTe₄ 的晶格参数与 Nb₂SiTe₄ 接近, 却保持更窄的带隙值, 可以在远红外光吸收波段替代 Nb₂SiTe₄.

为了更精确描述 A_2BX_4 体系的电子结构, 我们使用 HSE06 泛函计算了能带结构, 并参考 Nb₂SiTe₄ 进行了能带对齐. 如图 3 所示, 上述 5 种 A_2BX_4 材料均为间接带隙半导体, 其 VBM 落在 Γ 点, CBM 落在 Γ -Y 之间. 其中: 1) Nb₂SiSe₄ 带隙值 (0.74 eV) 比 Nb₂SiTe₄ (0.87 eV) 更小, VBM 位置更高. 常规硫族化合物中, 随着阴离子周期的增大, 带隙值越来越小. 这是因为其 VBM 通常由硫族元素的外壳层 p 轨道主导. 随着周期的增大,

p 轨道的能量升高, VBM 升高, 带隙值减小. 在 A_2BX_4 体系中, VBM 来源于 A 位阳离子的 d 轨道与 X 位阴离子的 p 轨道反键作用, 以 d 轨道主导. 相较于 Te, Se 与 Nb 的反键作用更强, VBM 被推的更高, 更易呈现 p 型导电. 不同于钙钛矿化合物 MAPbX₃ ($X' = \text{Cl/Br/I}$) 中, 当 X' 由 I 变为 Cl 时, 虽然 VBM 的 s-p 反键作用增强, 但是整体的 VBM 依然下移. 这是由于 s-p 反键态中 p 轨道主导 VBM, 因而 p 轨道能量区间决定整个体系 VBM 的能量位置. 在 A_2BX_4 体系中, VBM(d-p 反键) 主要由 A 离子的 d 轨道贡献, 因而 X 离子由 Te 变为 Se 时, 其 p 轨道的降低不足以抵消 d-p 反键轨道的升高. 2) 当 B 离子从 Si, Ge 到 Sn 变化时, VBM 位置逐渐升高, CBM 位置变化不大. 观察能带形状可以发现, VBM 的带宽从 1 eV (Nb₂SiTe₄) 增大到 1.5 eV (Nb₂SnTe₄), 显示出明显的 d-p 反键增强效应. 同时, VBM 和价带电子海洋的脱离越来越远, 直至形成类孤立的价带顶 (Nb₂SnTe₄). 3) 对比 Nb₂SiTe₄ 与 Ta₂GeTe₄ 发现, 后者的 VBM 更高. 这是由于 B 位元素的变化 (从 Si 到 Ge) 和 A 位元素变化 (从 Nb 到 Ta) 的双重影响. Ta 的外壳层 5 d 轨道在能量上高于 Nb 的 4d 轨道.

表 1 A_2BX_4 化合物的理论晶格常数与带隙值Table 1. Theoretical lattice constants and bandgaps of stable A_2BX_4 compounds.

	晶格常数的理论值(文献值)/ \AA		带隙的理论值(文献值)/eV	
	a	b	PBE	HSE06
Nb ₂ SiSe ₄	6.04	7.74	0.44	0.74
Nb ₂ SiTe ₄	6.40 (6.30 ^[9])	7.92 (7.90 ^[9])	0.51 (0.51 ^[10])	0.87 (0.80 ^[10] , 0.84 ^[11])
Nb ₂ GeTe ₄	6.54 (6.45 ^[22])	7.95 (7.92 ^[22])	0.41 (0.41 ^[10])	0.67 (0.63 ^[10] , 0.66 ^[11])
Nb ₂ SnTe ₄	6.81	8.15	0.31	0.51
Ta ₂ GeTe ₄	6.54	7.93	0.35	0.59

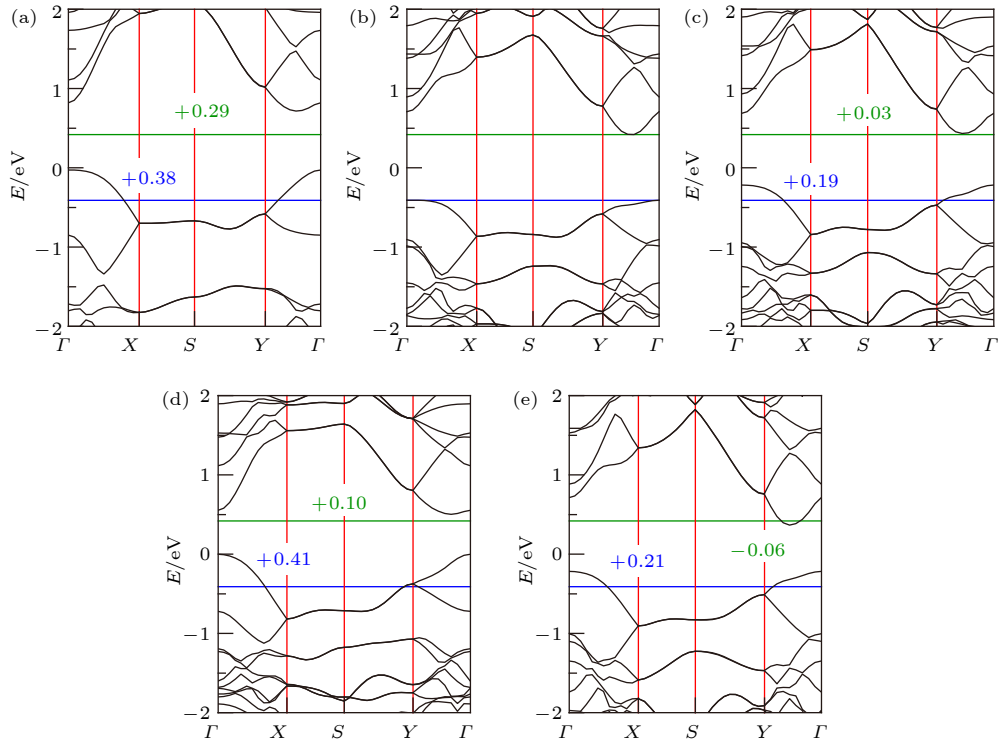


图3 HSE06 计算的能带结构 (a) Nb_2SiSe_4 ; (b) Nb_2SiTe_4 ; (c) Nb_2GeTe_4 ; (d) Nb_2SnTe_4 ; (e) Ta_2GeTe_4 . 其中蓝线(绿线)代表 Nb_2SiTe_4 的 VBM(CBM) 位置, 数字表示相比 Nb_2SiTe_4 VBM(CBM) 的移动

Fig. 3. HSE06 calculated band structures for (a) Nb_2SiSe_4 , (b) Nb_2SiTe_4 , (c) Nb_2GeTe_4 , (d) Nb_2SnTe_4 and (e) Ta_2GeTe_4 , respectively. Lines represent for VBM (blue) and CBM (green) of Nb_2SiTe_4 . Numbers indicate VBM(CBM) shifts compared with Nb_2SiTe_4 .

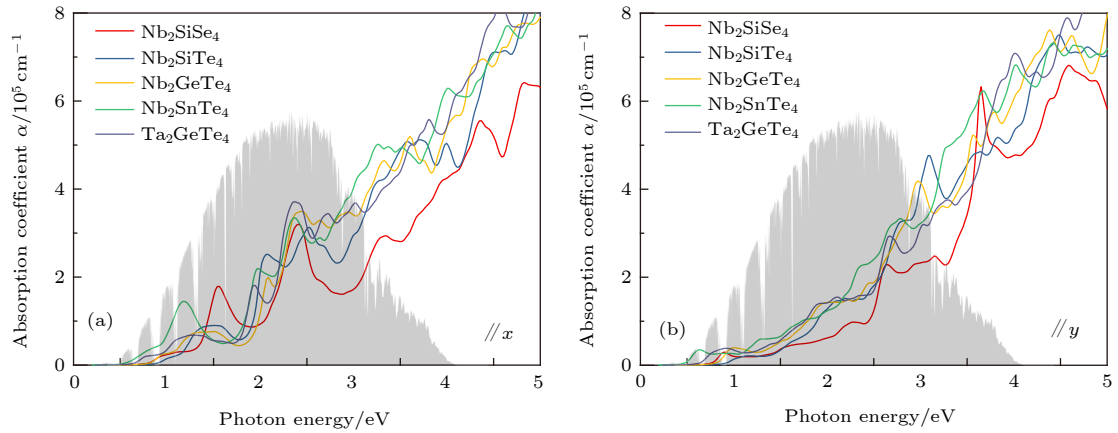


图4 计算的 5 种 A_2BX_4 光吸收谱 (a) 沿 x 方向; (b) 沿 y 方向

Fig. 4. Calculated optical absorption coefficients for five A_2BX_4 compounds along (a) x direction and (b) y directions.

我们计算了上述 5 种单层 A_2BX_4 化合物的光学性质. 图 4(a) 沿 x 方向, 图 4(b) 沿 y 方向. 阴影部分为 AM1.5G 太阳辐射光谱. 可以看出此系列材料在红外到紫外光区间内均具有较强的光吸收特性 (光吸收系数在 10^5 cm^{-1} 量级), 可以应用于红外光探测和光伏器件之中. 此外, A_2BX_4 化合物沿 x 方向的光吸收较 y 方向更强, 具有明显的光学各向异性, 表明其在偏振光探测方面有潜在应用.

3.3 应力工程调控 A_2BX_4 化合物电子结构

外加应力可以有效调控二维材料的电子结构及相关性质, 对柔性或与衬底存在晶格不匹配而产生面内应力的二维材料尤为重要. 我们针对 5 种稳定的 A_2BX_4 单层材料, 通过改变晶格参数, 施加均匀的双轴应力, 应力大小为 $(a - a_0)/a_0$, 其中 a_0 为 0 K 下基态的晶格常数. 应力为负值时, 表明

施加的是双轴压缩应力, 晶格常数减小; 结果为正值时, 施加双轴拉伸应力, 晶格常数增大. 如图 5 可以看出, 外加 +5% 拉伸应力时, A_2BX_4 系列化合物的带隙值均减小约 0.25 eV, 体系由间接带隙转变为直接带隙. 外加 -5% 压缩应力时, A_2BX_4 化合物中 Nb_2SiSe_4 与 Nb_2SnTe_4 的带隙值

增加约 0.3 eV, 保持间接带隙. 然而, 其他 3 种化合物的带隙值变化异常, 甚至出现减小 (如 Nb_2SiTe_4). 观察压缩应力下 A_2BX_4 系列化合物的能带结构我们发现: Nb_2SiTe_4 , Nb_2GeTe_4 和 Ta_2GeTe_4 3 种化合物的 VBM 形状发生了变化. 此种 VBM 和 CBM 的变化可以有效解释不同应

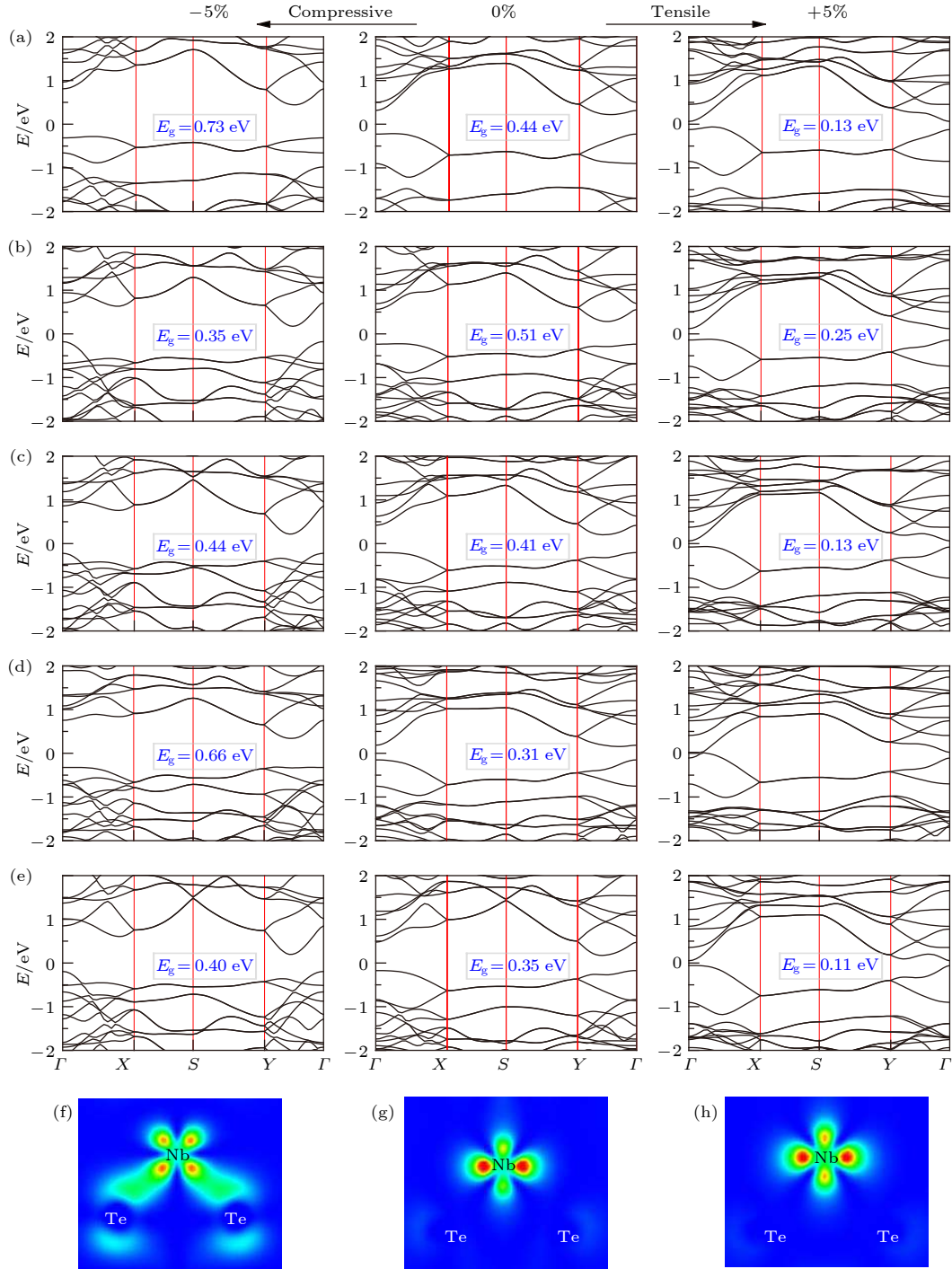


图 5 PBE 计算的外加 $\pm 5\%$ 应力时 A_2BX_4 的能带结构图 (a) Nb_2SiSe_4 ; (b) Nb_2SiTe_4 ; (c) Nb_2GeTe_4 ; (d) Nb_2SnTe_4 ; (e) Ta_2GeTe_4 ; (f), (g), (h) 为对应外应力下 Nb_2SiTe_4 VBM 的电荷密度图

Fig. 5. PBE calculated band structures for A_2BX_4 under $\pm 5\%$ strain: (a) Nb_2SiSe_4 ; (b) Nb_2SiTe_4 ; (c) Nb_2GeTe_4 ; (d) Nb_2SnTe_4 ; (e) Ta_2GeTe_4 ; (f), (g), (h) VBM charge density maps of Nb_2SiTe_4 under strains.

力条件下化合物带隙的变化趋势问题:

1) CBM 的一致性变化. i) 无应力晶格状态下, A_2BX_4 化合物的 CBM 贡献主要来源于 A 位阳离子 (Nb/Ta) 的空 d 轨道和 B 位阳离子 (Si/Ge/Sn) 的空 p 轨道. X 位阴离子 (Se/Te) 与 A 位阳离子形成弱的 p - d 反键态, 与 B 位阳离子形成 p - p 反键态, 此两中轨道成分共同构成 CBM. ii) 外加压缩应力时, A 位阳离子与 B 位阳离子距离缩短, 空 d 与空 p 轨道交叠形成 A - B 之间的弱 p - d 成键态. 此弱成键态对 CBM 位置影响较小. 同时, A/B 阳离子与 X 位阴离子间距缩短, p/d - p 轨道相互作用增强, 反键态持续升高, 导致 CBM 位置大幅升高. iii) 外加拉伸应力时, A 与 B 位阳离子间距增大, 相互作用减弱, 其成键态逐渐消失, 对 CBM 影响持续减弱; A/B 阳离子与 X 阴离子键长增大, 其反键 p/d - p 相互作用减弱, 导致 CBM 位置大幅度下降. 由此可知, 从压缩应力逐渐向拉伸应力的过渡中, CBM 的主要成分不变, 由 A 位离子空 d 轨道与 B 位离子空 p 轨道共同和 X 阴离子的反键轨道组成, 该反键作用随离子间距的增大逐渐减弱, CBM 位置逐渐降低.

2) VBM 的反常变化. VBM 反常变化的主要原因为贡献 VBM 的轨道特性发生了变化, 我们依照图 5 所示能带结构, 将 5 种 A_2BX_4 化合物分为两类: i) VBM 未发生突变. 有 Nb_2SiSe_4 (图 5(a)) 与 Nb_2SnTe_4 (图 5(d)). 此类化合物的 VBM 形状保持一致, 由 A 位阳离子的占据态 d 轨道主导, 与少量 X 阴离子的 p 轨道形成 d - p 反键, 如图 5(g) 所示. 此 d 轨道不甚活跃, 随外应力的变化, 其变化不大, 如图 5(h) 所示, VBM 的位置变化也不大. 此类化合物的带隙改变主要来源于对应 CBM 的位置改变. ii) VBM 发生了突变. 有 Nb_2SiTe_4 , Nb_2GeTe_4 与 Ta_2GeTe_4 . 从图 5 (b),(c),(e) 中可以看出, 施加拉伸应力时, 其 VBM 的轨道特征并未发生改变, 此时起带隙值的变化主要来源于 CBM 的变化. 此点可以从其带隙变化均为 ~ 0.25 eV 处得到证实. 当施加压缩应力时, 此 3 种化合物的 VBM 由原始的 A 离子 d 轨道主导, 变成了 A 离子与 X 离子共同贡献. 以 Nb_2SiTe_4 为例, 如图 5(f) 所示, 外加 -5% 应力时, 其 VBM 在 Γ 点的主要贡献为 Nb 离子的 d 轨道与 Te 离子的 p 轨道. 得益于面内晶格常数的减小, Te 与周围 Te 离子的间距显著缩短, 从 0% 应力下的 3.9 Å 缩短为 3.7 Å, 扩

宽了 Te $5p$ 轨道贡献能带的宽度, 在能量上高于满 d 轨道, 形成新的 VBM. 因而在压应力作用下, A_2BX_4 化合物的带隙变化来源于 CBM 升高与 VBM 升高的竞争作用. 当 VBM 升高更快时, 体系的带隙整体呈现反常减小情况, 如 Nb_2SiTe_4 . 此外, VBM 发生轨道反转后的能带更加分散, 其 VBM 的电荷密度分散在 Nb-Te 框架之中 (如图 5(f)), 预测能大幅降低空穴的有效质量, 促进空穴的迁移.

值得一题的是, 为了节约计算成本, 在讨论外应力对 A_2BX_4 体系电子结构的影响中, 我们使用了 PBE 泛函. 该泛函不能准确描述体系带隙的绝对值. 然而, 带隙变化的相对值却可以通过 PBE 泛函得到可靠的描述. 类似的还有体系的能带形状, 载流子有效质量等.

4 结 论

通过第一性原理计算, 我们系统研究了 A_2BX_4 系列化合物的稳定性, 电子结构, 光学性质和应力工程对其电子结构调控, 确认了 27 种 A_2BX_4 组合中存在 5 种稳定结构. 其中已有 Nb_2SiTe_4 与 Nb_2GeTe_4 的实验报道. Nb_2SiSe_4 , Nb_2SnTe_4 与 Ta_2GeTe_4 为首次报道的稳定组合, 且具有类似 Nb_2SiTe_4 的强光吸收性质 ($\alpha > 10^5$ cm $^{-1}$) 和更窄的带隙值 (0.51 — 0.74 eV). 通过同族元素替换, 我们可以有效调控 Nb_2SiTe_4 体系的晶格参数, 实现基于 A_2BX_4 二维异质结的晶格匹配. 其中 Ta_2GeTe_4 具有和 Nb_2SiTe_4 相同的晶格参数, 更窄的带隙值, 可在远红外光探测方面替代 Nb_2SiTe_4 . 外加拉伸应力可以减小 A_2BX_4 体系带隙值. 外加压缩应力时, Nb_2SiSe_4 与 Nb_2SnTe_4 带隙增大, 其他 3 种化合物受限于 VBM 的轨道反转影响, 带隙值增加不明显甚至减小. 该 VBM 轨道反转来源于 Te 阴离子 p 轨道的贡献, 会降低空穴的有效质量, 促进空穴的迁移. 我们的结果为 A_2BX_4 二维异质结器件的设计拓宽了本体和基体的选择范围, 为其器件性能的提升提供了理论指导.

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] Fan Y, Liu X, Wang J, Ai H, Zhao M 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 11369

- [3] Son Y W, Cohen M L, Louie S G 2006 *Phys. Rev. Lett.* **97** 216803
- [4] Qiao Z, Ren W, Chen H, Bellaiche L, Zhang Z, Macdonald A H, Niu Q 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 116404
- [5] Ishii T, Sato T 1983 *J. Cryst. Growth* **61** 689
- [6] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [7] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [8] Venkatasubramanian R, Colpitts T, Watko E, Lamvik M, El-Masry N 1997 *J. Cryst. Growth* **170** 817
- [9] Zhao M, Xia W, Wang Y, Luo M, Tian Z, Guo Y, Hu W, Xue J 2019 *ACS Nano* **13** 10705
- [10] Fang W Y, Li P A, Yuan J H, Xue K H, Wang J F 2019 *J. Electron. Mater.* **49** 959
- [11] Zhang T, Ma Y, Xu X, Lei C, Huang B, Dai Y 2020 *J. Phys. Chem. Lett.* **11** 497
- [12] Jain S C, Harker A H, Cowley R A 1997 *Philos. Mag. A* **75** 1461
- [13] Wosinski T, Yastrubchak O, Makosa A, Figielski T 2000 *J. Phys. Condens. Matter* **12** 10153
- [14] Smith A M, Mohs A M, Nie S 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 56
- [15] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [16] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [17] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [18] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [19] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [20] Jain A, Ong S P, Hautier G, Chen W, Richards W D, Dacek S, Cholia S, Gunter D, Skinner D, Ceder G, Persson K A 2013 *APL Mater.* **1** 011002
- [21] Tremel W, Kleinke H, Derstroff V, Reisner C 1995 *J. Alloys. Compd.* **219** 73
- [22] Gareh J, Boucher F, Evain M 1996 *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.* **33** 355
- [23] Snyder G J, Caillat T, Fleurial J P 2011 *J. Mater. Res.* **15** 2789

First-principles study of stability, electronic and optical properties of two-dimensional Nb₂SiTe₄-based materials*

Luo Xiong¹⁾ Meng Wei-Wei^{1)†} Chen Guo-Xu-Jia¹⁾ Guan Xiao-Xi¹⁾

Jia Shuang-Feng¹⁾ Zheng He^{1)2)3)‡} Wang Jian-Bo^{1)††}

1) (School of Physics and Technology, Center for Electron Microscopy, MOE Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-structures, and Institute for Advanced Studies, Wuhan University, Wuhan 430072, China)

2) (Suzhou Institute of Wuhan University, Suzhou 215123, China)

3) (Wuhan University Shenzhen Research Institute, Shenzhen 518057, China)

(Received 4 June 2020; revised manuscript received 18 June 2020)

Abstract

Two-dimensional (2D) niobium silicon telluride (Nb₂SiTe₄) was recently proposed as a promising candidate in infrared detector, photoelectric conversion, polarized optical sensor and ferroelastic switching application due to its narrow bandgap, long-term air stability, high carrier mobility, etc. However, the in-plane strains and interfacial defects induced by the lattice misfits between functional layers are harmful to 2D heterojunction nanodevice performance, making the crystal-lattice regulation and strain engineering necessary to achieve lattice matching and strain-controllable interface. Here, using first-principles calculations and elemental substitutions, i.e., replacing cations (anions) with elements in the same group of periodic table, we identify three new and stable single-layer A₂BX₄ analogues (Nb₂SiSe₄, Nb₂SnTe₄ and Ta₂GeTe₄) as appealing candidates in manipulating the lattice parameters of Nb₂SiTe₄. The controllable lattice parameters are 6.04 Å ≤ *a* ≤ 6.81 Å and 7.74 Å ≤ *b* ≤ 8.15 Å. Among them, Ta₂GeTe₄ exhibits similar lattice parameters to Nb₂SiTe₄ but smaller bandgap, yielding better response in far-infrared region. Strain engineering shows that the external biaxial tensile stress narrows the bandgaps of A₂BX₄ due to the downshifting in energy of conduction band minimum (CBM). External biaxial compressive stress induces valance band maximum (VBM) orbital inversion for Nb₂SiTe₄, Nb₂GeTe₄ and Ta₂GeTe₄, which pushes up VBM and discontinues the trend of corresponding bandgap increase. In this case, the bandgap change depends on the competition between energy upshifts of both CBM and VBM. In the Nb₂SiSe₄ and Nb₂SnTe₄ cases, the d-p antibonding coupling in valance band is so strong that no valance band inversion appears while the bandgap increases by ~0.3 eV under -5% compressive strain. Regarding Nb₂SiTe₄, Nb₂GeTe₄ and Ta₂GeTe₄, their bandgaps can hardly change under -5% compressive strain, indicating that the energy upshift in VBM equals that in CBM. Such a valance band inversion is attributed to Te outmost *p* orbital overlapping, which introduces more dispersive VBM and smaller effective mass of hole. Our findings suggest that Nb₂SiTe₄ can be alloyed with Nb₂SiSe₄, Nb₂SnTe₄ and Ta₂GeTe₄ to achieve controllable device lattice matching while maintaining its superior properties at the same time. The use of external biaxial compressive stress can promote the hole diffusion and improve the device performance.

Keywords: Nb₂SiTe₄, elemental substitution, strain engineering, first-principles calculations

PACS: 71.20.-b, 85.60.Gz, 31.15.A-

DOI: 10.7498/aps.69.20200848

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51871169, 51671148, 11674251, 51501132, 51601132), the Natural Science Foundation of Jiangsu Province, China (Grant No. BK20191187), the Fundamental Research Funds for the Central Universities, China (Grant No. 2042019kf0190), the Science and Technology Program of Shenzhen, China (Grant Nos. JCYJ20190808, 150407522), and the China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 2019M652685).

† Corresponding author. E-mail: meng@whu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: zhenghe@whu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: wang@whu.edu.cn