

## 应力调控对单层 $\text{TiOCl}_2$ 电子结构及光学性质的影响

宋蕊 王必利 冯凯 姚佳 李霞

## Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of $\text{TiOCl}_2$ monolayer

Song Rui Wang Bi-Li Feng Kai Yao Jia Li Xia

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 077101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212023

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212023>

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

#### 单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

#### $\text{Cu}_x\text{O}$ 共掺杂 $\text{AlN}$ 晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of  $\text{Cu-O}$  co-doped  $\text{AlN}$

物理学报. 2018, 67(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172096>

#### $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$ ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ ) 磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principles calculations of magnetic and optical properties of  $\text{Ga}_{1-x}\text{Cr}_x\text{Sb}$  ( $x = 0.25, 0.50, 0.75$ )

物理学报. 2019, 68(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305>

#### Ti, V, Co, Ni掺杂二维 $\text{CrSi}_2$ 材料的电学、磁学及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure, magnetic and optical properties of Ti, V, Co and Ni doped two-dimensional  $\text{CrSi}_2$  materials

物理学报. 2021, 70(22): 227301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211023>

#### Fe, Co, Ni掺杂 $\text{GaSb}$ 的电子结构和光学性质

Electronic structures and optical properties of Fe, Co, and Ni doped  $\text{GaSb}$

物理学报. 2019, 68(18): 184202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190290>

#### 一种新型二维 $\text{TiO}_2$ 的电子结构与光催化性质

Study on the electronic structure and photocatalytic properties of a novel monolayer  $\text{TiO}_2$

物理学报. 2020, 69(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200631>

# 应力调控对单层 $\text{TiOCl}_2$ 电子结构及光学性质的影响

宋蕊<sup>†</sup> 王必利 冯凯 姚佳 李霞

(陆军工程大学基础部, 南京 211101)

(2021 年 10 月 31 日收到; 2021 年 11 月 25 日收到修改稿)

基于密度泛函理论的第一性原理计算, 对单层  $\text{TiOCl}_2$  的电子结构、输运性质和光学性质进行了理论研究. 对单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的声子谱、分子动力学和弹性常数的计算结果表明, 该材料在常温下能稳定存在, 并具有良好的动力学、热力学和机械稳定性. 电子结构分析表明, 单层  $\text{TiOCl}_2$  是一种间接窄带隙半导体 (能隙为 1.92 eV). 在应力调控下, 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的能带结构、输运性质和光学性质均发生明显变化. 沿  $a$  方向施加 -4% 的收缩应力后, 单层  $\text{TiOCl}_2$  由间接带隙变为直接带隙, 带隙减小至 1.66 eV. 同时  $\text{TiOCl}_2$  还表现出明显的各向异性特征, 电子沿  $b$  方向传输 (迁移率约为  $803 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 空穴则沿  $a$  方向传输 (迁移率约为  $2537 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). 此外, 施加收缩应力还会使单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的光吸收率、反射率和透射率的波峰 (谷) 发生红移, 进入可见光的紫色波段, 表明单层  $\text{TiOCl}_2$  在未来光电器件领域有着潜在应用前景.

**关键词:** 单层  $\text{TiOCl}_2$ , 第一性原理, 电子结构, 光学性质

**PACS:** 71.15.Mb, 63.20.dk, 73.20.At, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212023

## 1 引言

自 2004 年以来, 石墨烯的成功制备<sup>[1]</sup>掀起了二维材料的研究热潮. 二维材料作为一种新型材料, 因具有表面无悬挂键、带隙可调、宽光谱探测和可大面积制备等突出优点, 在光催化、发光、传感器和自旋电子器件等领域受到了广泛关注<sup>[2-5]</sup>. 近几年, 六角氮化硼、过渡金属硫族化合物、黑磷和 IV 族硫系化合物等一系列的二维材料也被用于光电探测器研究<sup>[6-9]</sup>. 由于它们具有不同的带隙宽度, 可分别表现为金属、半导体、绝缘体以及超导体等不同的特性, 其光谱响应范围包含了从红外到紫外以及整个可见光区域. 然而, 本征石墨烯的带隙宽度为零, 导致探测器中的光生载流子的寿命较短, 不利于有效光电流的产生<sup>[10-13]</sup>. 单层  $\text{MoS}_2$  的

直接带隙为 1.8 eV, 也具有非常高的开/关比 (约  $10^8$ ), 但载流子迁移率较低 ( $10-200 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 限制了它们的实际应用<sup>[14-16]</sup>. 此外, 磷烯具有直接带隙特性, 基于几层磷烯的场效应管 (FET) 器件具有较高的开/关比 (约  $10^4$ ) 以及较高的载流子迁移率<sup>[17,18]</sup>. 然而, 磷烯在潮湿环境或空气中容易降解<sup>[19]</sup>. 因此, 寻找到具有中等带隙、高载流子迁移率和高稳定性的新二维材料的需求仍然非常必要和迫切. You 等<sup>[20]</sup>最近预测了二维多铁氧卤化物  $\text{VOF}_2$  (带隙约 2.1 eV), 是比较理想的光电探测器候选材料. Ti 和 V 同属过渡金属, 且原子半径  $V(1.35 \text{ \AA})$  和  $Ti(1.45 \text{ \AA})$ 、电负性  $V(1.63)$  和  $Ti(1.54)$  都比较接近. 因此, 设想用 Ti 去替换单层  $\text{VOX}_2$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 中的 V 原子, 设计出一种与单层  $\text{VOX}_2$  相同结构的二维  $\text{TiOX}_2$  材料. 目前关于  $\text{Pmm2}$  结构的单层  $\text{TiOX}_2$  尚未见报道, 因此, 本文

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: snoopysr@163.com

基于第一性原理计算方法, 针对单层  $\text{TiOCl}_2$  及其在应力调控下的电子结构、输运性质和光学性质进行了深入系统的分析. 研究表明,  $\text{TiOCl}_2$  材料具有稳定层状结构和良好的光电性能, 为后续实验制备和新型光电材料研究提供理论指导和依据.

## 2 计算方法

基于第一性原理密度泛函理论的平面波赝势方法, 利用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 模拟包 [21,22] 进行计算, 具体采用广义梯度近似 (GGA) 的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数对电子与电子之间的相互交换关联作用进行处理 [23]. 在单层  $\text{TiOCl}_2$  单胞和  $2 \times 2 \times 1$  超胞的计算过程中, 分别在布里渊区内以 Gamma ( $\Gamma$ ) 点为中心采用 Monkhorst-Park 法 [24] 取  $13 \times 13 \times 1$  和  $9 \times 9 \times 1$  的  $K$  点网格进行积分求和, 平面波截断能设为 500 eV. 结构优化过程中, 原子进行完全弛豫, 自洽能量的判据为  $1 \times 10^{-5}$  eV, 原子力收敛判据为  $-0.01$  eV/Å. 为了避免周期性边界条件和层与层之间弱范德华力的影响, 在计算时沿  $c$  轴方向设置了 15 Å 的真空层. 材料的声子谱计算采用 DFPT 方法 [25], 分析处理借助 Phonopy 完成 [26].

## 3 结果及讨论

### 3.1 结构及稳定性分析

经过系统计算分析, 发现了一种稳定的单层  $\text{TiOCl}_2$  结构 (如图 1 所示). 单层  $\text{TiOCl}_2$  自由弛豫后面内晶格常数  $a = 3.82$  Å,  $b = 3.51$  Å, O-Ti-O 键角为  $180^\circ$ , 沿  $a$  轴呈 Ti-O 链状结构, 材料结构属于正交晶系, 空间群为  $Pmm2$ . 根据  $\text{TiOCl}_2$  化学式判断, Ti 为正四价离子, 其外层 3d 轨道全空, 根据  $d^0$  规则并考虑到 Ti-O 链沿  $a$  轴的准一维结构,  $\text{Ti}^{4+}$  会在该方向上发生铁电位移, 破坏材料的中心反演对称性, 导致材料产生铁电极化. 采用 Berry Phase 方法对铁电相  $\text{TiOCl}_2$  的极化强度进行了计算, 结果表明  $\text{TiOCl}_2$  铁电极化沿  $a$  轴 (Ti-O 链) 方向, 极化大小为 232.9 pC/m, 按照单层  $\text{TiOCl}_2$  厚度为 5.8 Å 计算, 其铁电极化大小约为  $40.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ , 与点电荷模型估算值  $32.5 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  较为吻合, 该数值与本征钙钛矿铁电材料  $\text{BaTiO}_3$  的极化大小相

近. 当光照射至单层  $\text{TiOCl}_2$  时, 光生电子和空穴会在铁电极化诱导出的内建电场作用下, 沿不同的面内方向分离和传输 [27], 从而可预测  $\text{TiOCl}_2$  是极化光电器件的理想候选材料. 如图 1(d) 所示, 在单层  $\text{TiOCl}_2$  的  $(0, -1, 2.30588)$  晶面的电子局域函数 (electron localization function, ELF) 图中可以观察到 Ti—O 和 Ti—Cl 键主要呈现为离子化学键特性.

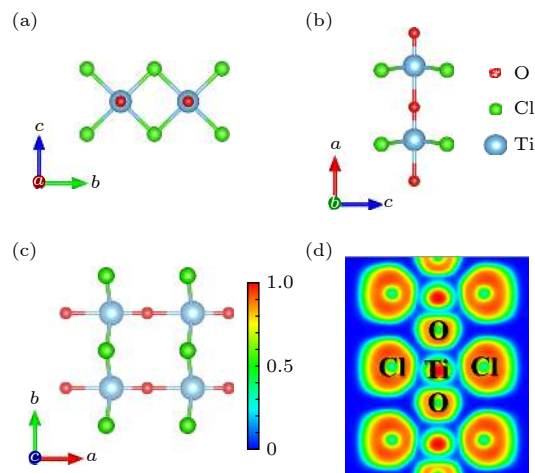


图 1 单层  $\text{TiOCl}_2$  的结构示意图 (a), (b) 侧视图; (c) 俯视图; (d)  $(0, -1, 2.30588)$  面的电子局域函数 (ELF) 图  
Fig. 1. (a), (b) Side and (c) top views of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer; (d) electron localization function (ELF) map of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer along  $(0, -1, 2.30588)$  planes.

单层材料的稳定性对实验制备和实际应用至关重要. 图 2(a) 是单层  $\text{TiOCl}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞声子谱计算结果. 超胞有 16 个原子, 共有 48 支振动模式, 从图 2(a) 中可以看出, 声子谱无虚频模式, 表明单层  $\text{TiOCl}_2$  具有较好的动力学稳定性. 为了进一步研究单层  $\text{TiOCl}_2$  室温热力学稳定性, 在 300 K 下对  $\text{TiOCl}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞结构进行了分子动力学 (AIMD) 模拟计算 [28]. 如图 2(b) 所示, 在 6 ps 内超胞中的所有原子都围绕其平衡位置振动, 在整个 AIMD 模拟过程中没有出现原子重构及键断裂现象, 材料结构也没有发生相变, 这表明单层  $\text{TiOCl}_2$  具有较好的热力学稳定性, 能够在常温下稳定存在. 为了判断单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的机械稳定性, 计算出其弹性常数分别为:  $C_{11} = 28.4$  GPa,  $C_{22} = 23.7$  GPa,  $C_{12} = 2.9$  GPa,  $C_{44} = 6.8$  GPa, 其中  $C_{11}C_{22} - C_{12}^2 > 0$  且  $C_{44} > 0$ , 显然均满足 Born 准则 [29]. 综上分析, 单层  $\text{TiOCl}_2$  同时具有动力学、热力学和机械稳定性, 显示出较好的制备及应用前景.

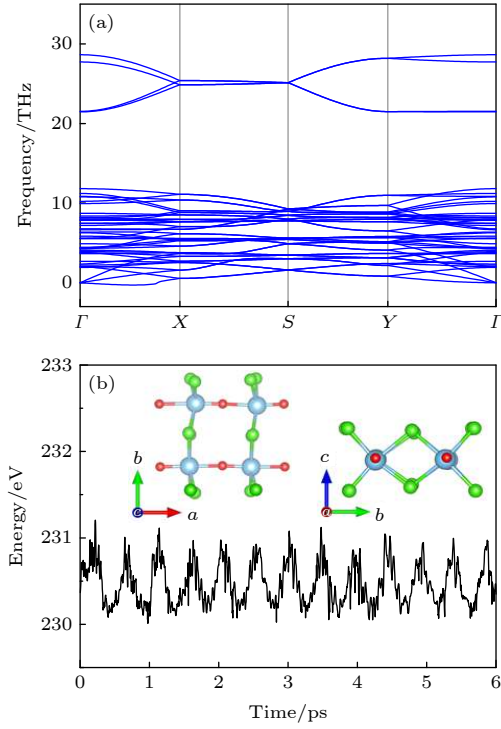


图 2 单层  $\text{TiOCl}_2$  的  $2 \times 2 \times 1$  超晶胞结构 (a) 声子谱; (b) 分子动力学模拟

Fig. 2. (a) Phonon dispersion curves of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer; (b) evolution of total energy and snapshots of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer from AIMD simulations.

### 3.2 弹性常数

与六角型蜂巢状的石墨烯不同, 单层  $\text{TiOCl}_2$  结构具有正交对称性 (且晶格常数  $a > b$ ), 这会导致其具有各向异性的线性弹性行为 [30]. 为了验证这一点, 基于弹性常数进一步计算出单层  $\text{TiOCl}_2$  在  $ab$  平面内沿任意方向的杨氏模量  $Y(\theta)$  和泊松比  $\nu(\theta)$  [30]:

$$Y(\theta) = \frac{\Delta}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12}\right)c^2s^2},$$

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}s^4 - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{\Delta}{C_{44}}\right)s^2c^2 + C_{12}c^4}{C_{11}s^4 + C_{22}c^4 + \left(\frac{\Delta}{C_{44}} - 2C_{12}\right)s^2c^2},$$

其中  $\theta$  是相对于  $a$  轴正方向的夹角,  $\Delta = C_{11}C_{22} - C_{12}^2$ ,  $s = \sin \theta$ ,  $c = \cos \theta$ .

图 3 中杨氏模量和泊松比的计算结果证实, 单层  $\text{TiOCl}_2$  表现出较明显的各向异性. 该材料的杨氏模量在与  $a$  轴正方向夹角为  $45^\circ$  和  $135^\circ$  处最小, 在  $a$  方向达到最大, 最高可达 65.2 GPa, 稍小于单层  $\text{TnSe}$  的杨氏模量 (101.37 GPa) [31]. 单层  $\text{TiOCl}_2$

材料的泊松比在  $a, b$  轴方向最小, 在与  $a$  轴正方向夹角为  $45^\circ$  和  $135^\circ$  处最大, 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的泊松比最大值是 0.36, 约为石墨烯泊松比 (0.186) [32] 的两倍. 较小的杨氏模量和较高的泊松比预示着单层  $\text{TiOCl}_2$  在柔性材料领域中具有较好的应用前景, 另一方面该材料的各向异性也提供了单/双轴应力调控操作的理论可能性, 为我们接下来的工作提供了研究方向.

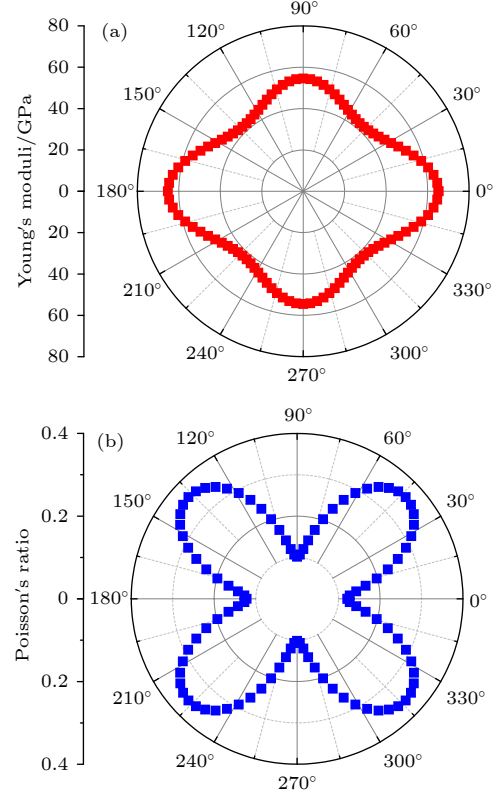


图 3 单层  $\text{TiOCl}_2$  (a) 杨氏模量和 (b) 泊松比的极坐标图  
Fig. 3. Polar diagrams for Young's moduli (a) and Poisson's ratio (b) of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer.

### 3.3 电子结构

图 4 为计算所得的单层  $\text{TiOCl}_2$  的能带结构及分波态密度图. 显然,  $\text{TiOCl}_2$  单层是一个禁带宽度为 1.92 eV 间接带隙半导体, 因为导带最低点 (CBM) 位于  $\Gamma$  点, 而价带最高点 (VBM) 位于  $S$  和  $Y$  点之间, 略高于  $\Gamma$  点的能量. 单从能隙宽度来看, 单层  $\text{TiOCl}_2$  属于窄带隙半导体, 它能够对太阳光谱产生很好的响应. 对照分波态密度可知, 单层  $\text{TiOCl}_2$  的 CBM 主要由 Ti 的 3d 轨道组成, Cl 和 O 原子的贡献很少, VBM 主要由 Cl 的 3p 轨道和 O 的 2p 轨道组成.

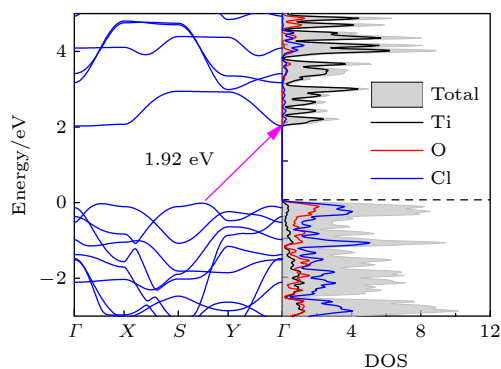
图 4 单层  $\text{TiOCl}_2$  的能带结构图 (左) 和分波态密度图 (右)

Fig. 4. Electronic band structure (left) and density of states (right) of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer.

面内应力是调控二维半导体的电子能带结构和输运性质最有效的方法之一<sup>[33]</sup>. 在讨论应力对单层  $\text{TiOCl}_2$  体系电子结构的影响中, 使用了 PBE 泛函. 因为带隙变化的相对值可以通过 PBE 泛函得到可靠的描述, 类似地还有体系的能带形状, 载流子有效质量等. 基于前面材料各向异性的分析, 尝试对单层  $\text{TiOCl}_2$  沿  $a$  和  $b$  轴方向分别施加单轴应力以及同时沿两个方向施加双轴应力, 施加的应力与应变之间的对应关系<sup>[34]</sup>为  $\varepsilon = (a - a_0)/a_0 \times 100\%$ , 式中  $a_0$  为结构优化后体系未施加应力时晶格常数,  $\varepsilon > 0$  表示体系施加拉伸应力,  $\varepsilon < 0$  表示体系施加压缩应力. 图 5 为单层  $\text{TiOCl}_2$  带隙随单轴和双轴应变的关系图. 从图 5 可知, 应变在从  $-5\%$  到  $+5\%$  的变化区间内,  $\text{TiOCl}_2$  单层的带隙均表现出单调增加的趋势, 而且沿  $a$  方向 (即 O-Ti-O 链) 施加应力对带隙的影响占主导地位, 因此后文将主要研究沿  $a$  方向的单轴应力对单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的电子结构、输运性质及光学性质的影响.

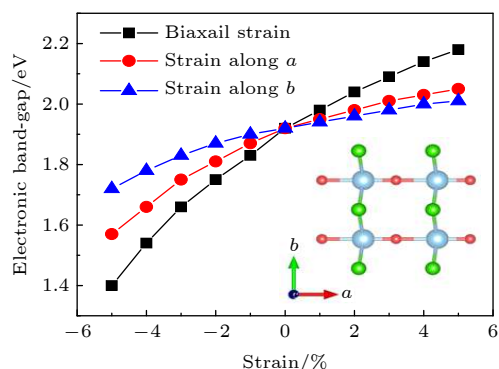
图 5 不同应变与单层  $\text{TiOCl}_2$  带隙的关系图

Fig. 5. Electronic band gap of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer under various in-plane strains.

首先, 我们仔细研究了沿  $a$  方向施加应力后  $\text{TiOCl}_2$  能带结构的变化. 如图 6 所示, 当施加拉伸应力时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  始终保持间接带隙结构, 单层  $\text{TiOCl}_2$  的 VBM 位置由未施加应力时的  $S$  和  $Y$  中间逐渐向  $X$  点移动, 当应变  $\varepsilon = +4\%$  时, 带隙由  $1.92 \text{ eV}$  ( $\varepsilon = 0\%$ ) 增大至  $2.03 \text{ eV}$ . 当施加压缩应力时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  的 VBM 位置的由未施加应力时的  $S$  和  $Y$  中间点逐渐移至  $\Gamma$  点, 当应变  $\varepsilon = -4\%$  时, 体系 CBM 和 VBM 位置均位于动量空间  $\Gamma$  点, 实现动量匹配, 此时单层  $\text{TiOCl}_2$  由间接带隙转变为直接带隙, 且随着应力的增加带隙由  $1.92 \text{ eV}$  ( $\varepsilon = 0\%$ ) 减小至  $1.66 \text{ eV}$  ( $\varepsilon = -4\%$ ). 由此可见,  $a$  轴收缩应力有利于电子吸收光子发生垂直跃迁, 降低不必要的能量损失, 进而提高光电转换效率.

为了进一步探索施加收缩压力 ( $\varepsilon = -4\%$ ) 后单层  $\text{TiOCl}_2$  由间接带隙变为直接带隙的起因, 计算了体系 CBM 和 VBM 部分电荷密度分布图. 图 7 分别展示了未施加应力 ( $\varepsilon = 0\%$ ) 和施加收缩应力

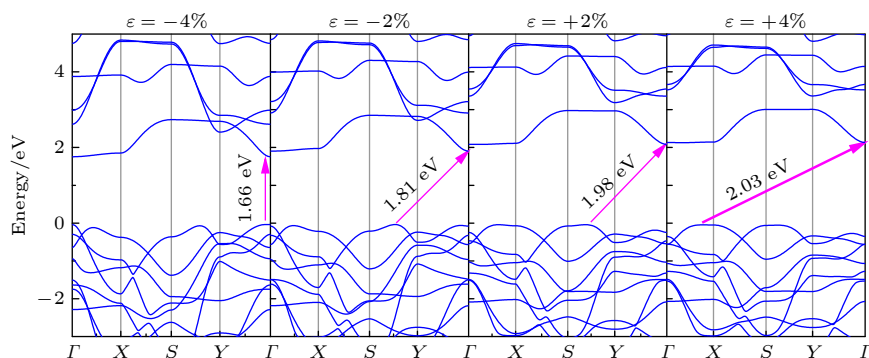
图 6 单层  $\text{TiOCl}_2$  能带结构与应力变化关系

Fig. 6. The band structure of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer under various strains along  $a$ -axis.

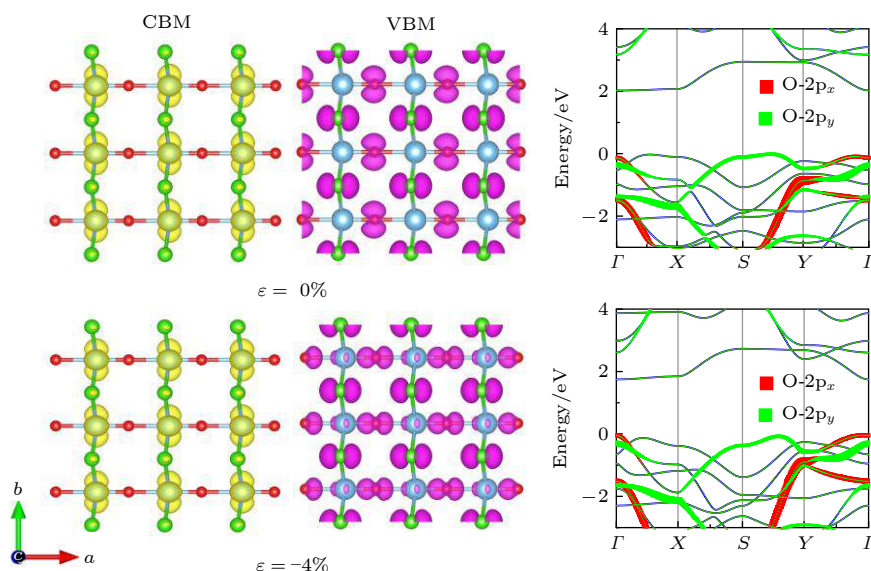

 图 7 单层  $\text{TiOCl}_2$  的导带底 (CBM), 价带顶 (VBM) 局域电荷密度图及轨道投影能带图

Fig. 7. The partial charge densities of the conduction band minimum (CBM), valence band maximum (VBM) and projected band structure of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer.

( $\varepsilon = -4\%$ ) 时单层  $\text{TiOCl}_2$  超晶胞的 CBM 和 VBM 部分电荷密度的俯视图. 结果表明, 单层  $\text{TiOCl}_2$  的 CBM 附近电子主要聚集在 Ti 原子周围, VBM 则主要围绕在 Cl 和 O 周围, 这也与前面的分波态密度的分析结果一致. 沿  $a$  轴方向施加的收缩应力对 Ti 和 Cl 外的电荷密度分布几乎没有影响, 其 CBM 的轨道特征并未发生改变, 此时引起能带结构变化的主要来源为 VBM 的变化. 当收缩应变为  $-4\%$  时, 位于 O 附近电荷密度分布发生了较大的变化. O 元素的  $2p_x$  及  $2p_y$  轨道投影能带图进一步显示, 未施加应力时, VBM 在  $S$  与  $Y$  间, 由 O 的  $2p_y$  轨道主导; 外加  $-4\%$  应力时, 晶格常数  $a$  从  $0\%$  应力下的  $3.82 \text{ \AA}$  缩短为  $3.66 \text{ \AA}$ , Ti 与 O 的间距显著缩短, 引起了 Ti-3d 轨道与 O-2p 轨道杂化, VBM 主要由 O 的  $2p_x$  轨道提供, 在  $\Gamma$  点附近形成了新的 VBM, 使得单层  $\text{TiOCl}_2$  由间接带隙变为直接带隙. 其 VBM 的电荷密度分散在 Ti-O 框架之中, 预计能大幅降低空穴的有效质量, 促进空穴的迁移.

与单层  $\text{TiOCl}_2$  不同,  $\text{TiOX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) 的能带结构对面内应力并不敏感, 在  $\pm 5\%$  范围内的单轴应力作用下, 除带隙略有变化外, 单层  $\text{TiOX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) 的间接带隙特征并未改变. 这是因为 O 的氧化性显著强于 Br 和 I,  $\text{TiOX}_2$  ( $X = \text{Br}, \text{I}$ ) 价带顶附近主要是卤族元素  $X$  的贡献, 因此沿 Ti-O 链方向的应力调控并没有使材料呈现出类似  $\text{TiOCl}_2$  的能带结构变化.

### 3.4 输运性质

载流子迁移率是反映半导体材料的光电特性及电子输运性质的重要参数之一. 研究表明, 载流子迁移率仅依赖于布里渊区中心附近区域的电子结构. 基于 Bardeen 和 Shockley 提出的形变势理论 [33,35], 二维材料载流子迁移率的计算公式为 [36]:

$$\mu = \frac{e\hbar^3 C_{2D}}{k_B T m^* m_d (E_{DP})^2}.$$
 其中,  $m^*$  是传输方向上的有效质量,  $T$  是温度,  $k_B$  是玻尔兹曼常数.  $E_{DP}$  表示沿着传输方向上位于 VBM 的空穴或聚于 CBM 的电子的形变势常数,  $E_{DP} = \Delta E / (\Delta l / l_0)$ :  $\Delta E$  为在压缩或拉伸应变下 CBM 或 VBM 的能量变化,  $l_0$  是传输方向上的晶格常数,  $\Delta l$  是  $l_0$  的变形量. 载流子的平均有效质量为:  $m_d = \sqrt{m_x^* m_y^*}$ ,  $C_{2D}$  是均匀变形晶体的弹性模量, 对于单层二维材料, 弹性模量为:  $C_{2D} = 2[\partial^2 E / \partial (\Delta l / l_0)^2] / S_0$ , 其中  $E$  是总能量,  $S_0$  是优化后的面积. 载流子 (电子或空穴) 有效质量 ( $m^*$ ) 可以通过公式近似拟合得到 [37]:  $\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2}$ . 式中  $E(k)$  是色散关系函数由能带结构图描述, 色散越显著则意味着载流子具有更小的有效质量, 反之平缓的色散意味着更大的有效质量. 有效质量是决定半导体输运性质的一个重要物理参数, 一般来说, 在载流子浓度不变的情况下, 载流子的有效质量越小意味着载流子迁移率越大.

表 1 沿  $a$  方向  $\varepsilon = 0\%$  和  $\varepsilon = -4\%$  时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  沿  $a, b$  方向的载流子有效质量及迁移率  
Table 1. Calculated effective mass and carrier mobility for  $\text{TiOCl}_2$  monolayer under different uniaxial strain.

strain	carrier	$m_a/m_0$	$m_b/m_0$	$\mu_a/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$	$\mu_b/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
$\varepsilon = 0\%$	electron	135.14	0.89	0.11	157.32
	hole	1.33	2.14	347.72	113.97
$\varepsilon = -4\%$	electron	11.14	0.69	5.45	802.71
	hole	0.36	1.98	2537.25	246.15

表 1 列出了单层  $\text{TiOCl}_2$  沿  $a, b$  方向的载流子有效质量及迁移率. 从表 1 中数据可知, 有效质量具有各向异性, 这与  $\Gamma$ - $X(S$ - $Y)$  和  $\Gamma$ - $Y(S$ - $X)$  方向不对称的能带结构一致 (如图 4 和图 6 所示), 尤其是在导带上从  $Y$  点  $\rightarrow \Gamma$  点 (沿  $b$  方向), CBM 处能带弯曲, 电子有效质量较小; 从  $\Gamma$  点  $\rightarrow X$  点 (沿  $a$  方向) CBM 处能带非常平坦, 电子有效质量非常大 (约  $134.14m_0$ ). 由此导致载流子迁移率也表现出明显的各向异性. 未施加压力时, 沿  $a, b$  方向上的电子迁移率分别为  $0.11 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $157.32 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 空穴迁移率分别为  $347.72 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $113.97 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 高于单层  $\text{MoS}_2$  的迁移率 (电子迁移率为  $76 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ , 空穴迁移率为  $200 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) [38]. 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的电子传输主要沿  $b$  方向, 而空穴传输则主要沿  $a$  方向, 加之体系在  $a$  方向自发极化导致的内置电场, 上述因素均有助于实现电子-空穴的空间分离, 进而降低载流子复合率 [27], 验证了前面的预测结果. 更有趣的是, 随着收缩应力增加, 导带和价带均逐渐弯曲 (如图 6 所示), 载流子有效质量呈现出较小的趋势, 电子和空穴的迁移率都随之增大, 这是因为随着收缩应力增加,  $\text{Ti}$ - $3d$  轨道与  $\text{O}$ - $2p$  轨道杂化导致  $\text{Ti}$ - $3d$  具有显著的非局域特性, 进而降低载流子的有效质量, 从而产

生较大的载流子输运长度. 如表 1 所列, 当  $\varepsilon = -4\%$  时, 空穴沿  $a$  方向的迁移率提高了近 1 个数量级, 这一结论进一步证实了前文的猜测.

### 3.5 光学性质

为了研究单层  $\text{TiOCl}_2$  材料在光电子应用方面的性能, 接下来计算分析了单轴收缩应力对单层  $\text{TiOCl}_2$  材料体系的光学性质的影响. 固体与光的相互作用可以用吸收率 ( $A$ )、反射率 ( $R$ ) 和透射率 ( $T$ ) 来表示. 当光照到固体表面后, 根据能量守恒有  $A+T+R=1$ . 因为二维材料的厚度不是一个很好被定义的量, 本文使用二维材料的光电导率 (optical conductivity)  $\sigma_{2D}(\omega)$  来描述单层  $\text{TiOCl}_2$  的光学性质 [39,40].  $\sigma_{2D}(\omega)$  可表示为  $\sigma_{2D}(\omega)=L\sigma_{3D}(\omega)$ , 其中  $L$  是沿真空层方向 ( $c$  轴) 的晶格常数,  $\sigma_{3D}(\omega)$  是体相材料的光电导率,  $\omega$  是入射光的频率.  $\sigma_{3D}(\omega)=i[1-\varepsilon(\omega)]\varepsilon_0\omega$ ,  $\varepsilon(\omega)$  是材料的介电常数,  $\varepsilon_0$  是真空介电常数. 对于二维半导体或者绝缘体材料, 反射率  $R$ 、透射率  $T$  和吸收率  $A$  可分别表示成:  $R=\left|\frac{\tilde{\sigma}/2}{1+\tilde{\sigma}/2}\right|^2$ ,  $T=\left|\frac{1}{1+\tilde{\sigma}/2}\right|^2$ ,  $A=\frac{Re\tilde{\sigma}}{|1+\tilde{\sigma}/2|^2}$ , 其中  $\tilde{\sigma}=\sigma_{2D}(\omega)/\varepsilon_0c$ ,  $c$  是光速.

图 8 给出了未施加应力和沿  $a$  方向施加收缩应力 ( $\varepsilon = -4\%$ ) 时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的吸收率、

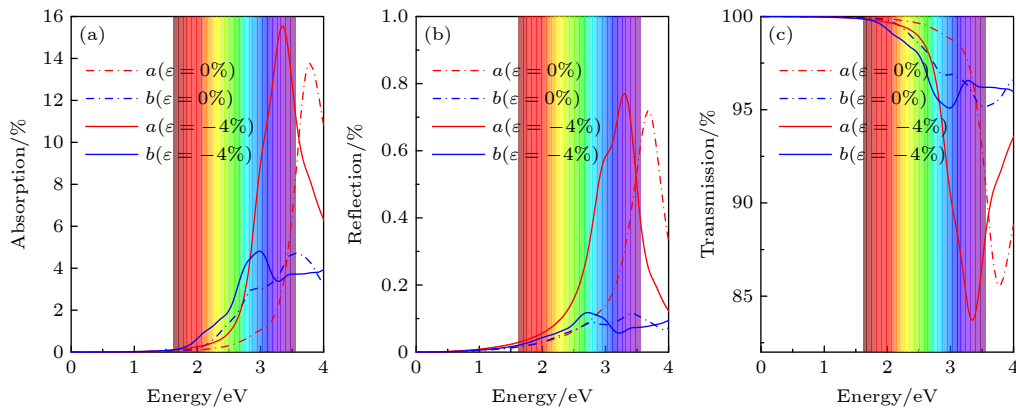


图 8  $\varepsilon = 0\%$  和  $\varepsilon = -4\%$  时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  的吸收率 (a)、反射率 (b) 和透射率 (c)

Fig. 8. (a) Absorption, (b) reflectance and (c) transmission of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer under  $\varepsilon = 0\%$  and  $\varepsilon = -4\%$ .

反射率和透射率与入射光子能量之间的关系变化曲线. 图 8 中入射光子能量在 1.63—3.11 eV 范围内代表可见光区域. 从图 8 中可以发现, 未施加应力时, 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料在可见光波段的吸收率和反射率均逐渐增大, 相反透射率则随着入射光能量增加逐渐减小. 施加单轴应力后, 在可见光波段, 平行  $a$  方向的偏振光其吸收率、反射率和透射率的峰位均发生了红移 (吸收率的红移与施加应力后体系的带隙减小相对应), 进入了可见光区, 吸收率和反射率的峰值分别增加至 15.5% 和 0.8%, 平行  $b$  方向的偏振光的吸收率、反射率和透射率基本保持不变. 这表明收缩应力能提高单层  $\text{TiOCl}_2$  对可见光的吸收效率, 使其可以更好地利用太阳能. 另一方面, 单层  $\text{TiOCl}_2$  具有明显的光学各向异性, 其在偏振光探测方面有潜在应用价值. 在可见光波段, 施加收缩应力使得单层  $\text{TiOCl}_2$  透射率降低, 但最低值也高达 83.7%, 说明该材料具有优良的透光性.

## 4 结 论

基于第一性原理计算, 本文系统地研究了单层  $\text{TiOCl}_2$  材料的声子谱、分子动力学和弹性常数. 结果表明, 单层  $\text{TiOCl}_2$  材料拥有良好的动力学、热力学和机械稳定性, 能够在常温条件下稳定存在, 具有实验制备和实际应用的广泛前景. 通过单轴和双轴应力调控电子结构发现, 应变在从 -5% 到 +5% 的变化区间内, 带隙表现出单调增加的趋势, 且沿  $a$  方向应力对带隙的影响占主导地位. 沿  $a$  轴方向收缩应力不改变 CBM 的轨道特征, 但引起了 Ti-3d 轨道与 O-2p 轨道杂化, 并在  $\Gamma$  点形成新的 VBM, 使得单层  $\text{TiOCl}_2$  由间接带隙变为直接带隙. 收缩应力同样能大幅降低载流子的有效质量, 提高载流子迁移率, 当应变为 -4% 时, 沿  $b$  方向电子迁移率约为  $803 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 沿  $a$  方向空穴迁移率约为  $2537 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , 电子和空穴空间分离, 有效降低复合率. 此外, 施加收缩应力也会使  $\text{TiOCl}_2$  材料的吸收率、反射率和透射率的波峰 (谷) 发生红移, 使得该材料的峰 (谷) 值均移至可见光的紫光波段. 综上所述, 单层  $\text{TiOCl}_2$  作为一种高效的光吸收材料有望应用于太阳能电池和其他光电器件中, 本文为相关理论和实验的进一步研究提供了良好的理论基础.

## 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] Singh E, Singh P, Kim K S, Yeom G Y, Nalwa H S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 11061
- [3] Gong C, Hu K, Wang X, Wangyang P, Yan C, Chu J, Liao M, Dai L, Zhai T, Wang C, Li L, Xiong J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706559
- [4] Wang Q H, Kalantar-Zadeh K, Kis A, Coleman J N, Strano M S 2012 *Nat. Nanotechnol.* **7** 699
- [5] An M, Dong S 2020 *APL Mater.* **8** 110704
- [6] Iannaccone G, Bonaccorso F, Colombo L, Fiori G 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 183
- [7] Bhimanapati G R, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano M S, Cooper V R, Liang L, Louie S G, Ringe E, Zhou W, Kim S S, Naik R R, Sumpter B G, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller J A, Schaak R E, Terrones M, Robinson J A 2015 *ACS Nano* **9** 11509
- [8] Xia F, Wang H, Hwang J C M, Neto A H C, Yang L 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 306
- [9] Mannix A J, Kiraly B, Hersam M C, Guisinger N P 2017 *Nat. Rev. Chem.* **1** 0014
- [10] Xu Y Q, Wang C 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 184216 (in Chinese) [徐依全, 王聪 2020 物理学报 **69** 184216]
- [11] Xia F, Mueller T, Lin Y M, Valdes-Garcia A, Avouris P 2009 *Nat. Nanotechnol.* **4** 839
- [12] Bonaccorso F, Sun Z, Hasan T, Ferrari A C 2010 *Nat. Photonics* **4** 611
- [13] Bao W, Jing L, Jr J V, Lee Y, Liu G, Tran D, Standley B, Aykol M, Cronin S B, Smirnov D, Koshino M, McCann E, Bockrath M, Lau C N 2011 *Nat. Phys.* **7** 948
- [14] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [15] Fuhrer M S, Hone J 2013 *Nat. Nanotechnol.* **8** 146
- [16] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [17] 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
- [18] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [19] Wood J D, Wells S A, Jariwala D, Chen K S, Cho E, Sangwan V K, Liu X, Lauhon L J, Marks T J, Hersam M C 2014 *Nano Lett.* **14** 6964
- [20] You H P, Ding N, Chen J, Dong S 2020 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 24109
- [21] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Gonze X, Lee C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 10355
- [26] Togo A, Tanaka I 2015 *Scr. Mater.* **108** 1
- [27] Chandrasekaran A, Mishra A, Singh A K 2017 *Nano Lett.* **17** 3290
- [28] Song Y Q, Yuan J H, Li L H, Xu M, Wang J F, Xue K H, Miao X S 2019 *Nanoscale* **11** 1131
- [29] Xu L C, Du A, Kou L 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 27284
- [30] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235414

- [31] Li Y, Yu C, Gan Y, Kong Y, Jiang P, Zou D F, Li P, Yu X F, Wu R, Zhao H, Gao C F, Li J 2019 *Nanotechnology*. **30** 335703
- [32] Liu F, Ming P, Li J 2007 *Phys. Rev. B* **76** 064120
- [33] Miao N, Xu B, Bristowe N C, Zhou J, Sun Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11125
- [34] Hur T B, Hwang Y H, Kim H K, Lee I J 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 64308
- [35] Bardeen J, Shockley W 1950 *Phys. Rev.* **80** 72
- [36] Yu T, Zhao Z, Sun Y, Bergara A, Lin J, Zhang S, Xu H, Zhang L, Yang G, Liu Y 2019 *J. Am. Chem. Soc.* **141** 1599
- [37] Sarker H P, Rao P M, Huda M N 2019 *Chem. Phys. Chem.* **20** 773
- [38] Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 6269
- [39] Matthes L, Pulci O, Bechstedt F 2016 *Phys. Rev. B* **94** 205408
- [40] Matthes L, Pulci O, Bechstedt F 2014 *New J. Phys.* **16** 105007

# Effect of stress regulation on electronic structure and optical properties of $\text{TiOCl}_2$ monolayer

Song Rui<sup>†</sup> Wang Bi-Li Feng Kai Yao Jia Li Xia

(Department of General Education, Army Engineering University of People's Liberation Army, Nanjing 211101, China)

( Received 31 October 2021; revised manuscript received 25 November 2021 )

## Abstract

Based on first-principles calculations, the electronic structure, the transport and optical properties of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer are systematically investigated. The vibrational, thermodynamic, and mechanical properties of  $\text{TiOCl}_2$  monolayer are studied by phonon spectrum, molecular dynamics and elastic constants calculations. All these results indicate that the  $\text{TiOCl}_2$  monolayer possesses good structural stability at room temperature and excellent mechanical properties. The electronic structure analysis shows that the  $\text{TiOCl}_2$  is an indirect band gap (1.92 eV) semiconductor. Its band structure can be significantly affected by in-plane stress. Specifically, the  $\text{TiOCl}_2$  monolayer undergoes an indirect-to-direct band gap transition under  $-4\%$  uniaxial stress along the  $a$ -axis and the gap size decreases to 1.66 eV. Moreover, the  $\text{TiOCl}_2$  monolayer exhibits obvious anisotropy characteristics, and its electron mobility is  $803 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  along the  $b$ -axis, whereas the hole mobility reaches  $2537 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  along the  $a$ -axis. The wave peaks (valleys) of the absorptivity, reflectivity and transmittance shift toward the violet part of the visible band by the stress. All these appealing properties make the  $\text{TiOCl}_2$  monolayer a promising candidate for applications in optoelectronic devices.

**Keywords:**  $\text{TiOCl}_2$  monolayer, first-principles, electronic structure, optical properties

**PACS:** 71.15.Mb, 63.20.dk, 73.20.At, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.71.20212023

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [snoopysr@163.com](mailto:snoopysr@163.com)