

## 新型二维拉胀材料SiGeS的理论预测及其光电性质

祝裕捷 蒋涛 叶小娟 刘春生

## Theoretical prediction of novel two-dimensional auxetic material SiGeS and its electronic and optical properties

Zhu Yu-Jie Jiang Tao Ye Xiao-Juan Liu Chun-Sheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 153101 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220407

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220407>

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>

#### 二维黑磷的光学性质

Optical properties of two-dimensional black phosphorus

物理学报. 2021, 70(2): 027802 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201497>

#### Ti, V, Co, Ni掺杂二维CrSi<sub>2</sub>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 CrSi<sub>2</sub> materials

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

#### 硅醚/石墨醚异质结构光电性质的理论研究

Theoretical study of optical and electronic properties of silicether/graphether heterostructure

物理学报. 2021, 70(12): 123102 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202193>

#### 空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

#### 二维冰相I的电子和光学性质

Electronic and optical properties of two-dimensional ice I

物理学报. 2021, 70(13): 133101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210708>

# 新型二维拉胀材料 SiGeS 的理论预测及其光电性质\*

祝裕捷 蒋涛 叶小娟 刘春生†

(南京邮电大学电子与光学工程学院, 南京 210023)

(2022 年 3 月 7 日收到; 2022 年 4 月 5 日收到修改稿)

二维材料由于其力学、电学以及光学等领域的潜在应用而受到广泛关注. 基于第一性原理计算, 通过有序地排列  $\text{SiH}_3\text{SGeH}_3$  的 Si-S-Ge 骨架, 设计了一种全新的二维材料 SiGeS. 单层 SiGeS 具有良好的能量、动力学以及热力学稳定性. SiGeS 具有非常罕见的负泊松比. 此外, 单层 SiGeS 是间接带隙半导体, 其带隙值为 1.95 eV. 在应变的作用下, SiGeS 可转变为带隙范围为 1.32—1.58 eV 的直接带隙半导体, 可被应用在光学或半导体领域. 同时, 本征 SiGeS 拥有优异光吸收能力, 其最高光吸收系数可达约  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 吸收范围主要在可见光到紫外波段. 在应变下, 光吸收范围可覆盖到整个红外波段. 这些有趣的性质使得 SiGeS 成为一种多功能材料, 有望被用于纳米电子、纳米力学以及纳米光学等领域.

**关键词:** 第一性原理, 二维材料, 负泊松比, 光学性质

**PACS:** 31.15.E-, 61.46.-w, 62.20.dj, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220407

## 1 引言

自石墨烯<sup>[1]</sup>被成功制备以来, 二维材料受到了广泛关注, 其中包括与石墨烯同族的其他二维狄拉克半金属(硅烯、锗烯和锡烯)<sup>[2–4]</sup>、III-V 族化合物(h-BN、AlN 和 GaN)<sup>[5–7]</sup>、二维过渡金属碳化物和碳氮化物(MXenes)<sup>[8]</sup>、碳氮化合物( $\text{C}_2\text{N}$ 、g- $\text{C}_3\text{N}_4$  和 g- $\text{C}_6\text{N}_6$ )<sup>[9–11]</sup>、过渡金属二硫化物(transition metal dichalcogenides, TMDCs)<sup>[12]</sup>、III 族单硫化物(BS、BSe、GaS 和 GaSe)<sup>[13,14]</sup>以及黑磷烯(black phosphorene, BP)<sup>[15]</sup>等. 其中二维狄拉克半金属具有无质量的狄拉克费米子和高电导率, h-BN 为良好的绝缘材料, 碳氮化合物和 III 族单硫化物适合用于光催化领域, MXenes 拥有良好的导电性, TMDCs 拥有合适的带隙以及良好的捕光性能, BP 拥有合适的带隙以及罕见的负泊松比<sup>[16]</sup>. 这些有趣的性质使

得二维材料在电子、光学、机械等领域具有广阔的应用前景. 然而, 这些材料的缺点也极大限制它们在电子设备中的实际应用, 例如二维狄拉克半金属和 MXenes 为零带隙; h-BN 带隙过大呈绝缘体特性; 而 AlN、GaN、碳氮化合物以及 III 族单硫化物的带隙值过大, 限制了它们对可见光的吸收<sup>[11,14,17,18]</sup>;  $\text{MoS}_2$  的载流子迁移率较低<sup>[19]</sup>; 而黑磷烯在空气中易分解<sup>[20]</sup>. 因此, 有必要探索具有合适带隙、优异光学性质、出色机械性质并具有良好的稳定性的二维材料.

由于引入氧、硫原子可以打开二维狄拉克半金属的带隙, 并提高结构的稳定性. 因此, 许多研究试图通过将 IV 组元素(C, Si, Ge 及 Sn)及氧、硫元素组合设计新型二维材料, 例如,  $\delta\text{-CS}$ <sup>[21]</sup>,  $T_3X$  ( $T = \text{C, Si, Ge, Sn}$ ;  $X = \text{O, S, Se, Te}$ )<sup>[22]</sup>以及二维二氧化硅<sup>[23]</sup>. 这些材料具有多样化的能带结构, 从直接带隙半导体到宽禁带绝缘体. 除电子性质外,

\* 国家自然科学基金(批准号: 61974068)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: cslu@njupt.edu.cn

$\delta$ -CS 和二维二氧化硅还体现出有趣的拉胀现象. 然而, 由于缺少合适的分子前驱体或层状三维材料, 在实验室中制备这些材料依然面临着很多挑战.

化学气相沉积是通过选用合适的前驱体和衬底, 在可控的环境下通过高温促进前驱体在衬底上发生反应形成新材料<sup>[24]</sup>. 近年来, 许多实验方面的研究通过这种自下而上方式成功将分子前驱体延展为完整一维和二维材料, 其中包括通过使用乙烯或苯环作为分子前驱体制备石墨烯<sup>[25,26]</sup>, 通过苯衍生物合成碳纳米管<sup>[27]</sup>和纳米带<sup>[28,29]</sup>, 其他二维材料同样也能够通过这种方法制备, 例如 h-BN<sup>[30]</sup>、三元化合物 h-BCN<sup>[31]</sup>以及 TMDCs(MoS<sub>2</sub><sup>[32,33]</sup>和 WSe<sub>2</sub><sup>[34]</sup>). 因此选择合适的分子前驱体能够为预测和制备新型二维材料提供新的方向. 受此启发, 本文选用已被成功制备的 SiH<sub>3</sub>SGeH<sub>3</sub> 分子<sup>[35]</sup>, 通过有序排列其骨架, 成功设计了一种新型的二维材料——单层 SiGeS. 基于第一性原理计算, 系统研究了其几何结构、稳定性、电学性质、力学性质以及光学性质. 结果表明, 单层 SiGeS 具有良好的稳定性. 该材料为间接带隙半导体, 带隙值为 1.95 eV, 且在可见光到紫外光范围内都有不错的光吸收系数. 此外, SiGeS 表现出优异的机械性质, 其在面内方向呈现出负泊松比. 施加应变可以改变 SiGeS 的能带结构, 在施加沿  $x$  轴和双轴拉伸应变下, SiGeS 会发生间接带隙向直接带隙的转变, 并降低带隙值至约 1.5 eV, 光吸收范围也将扩展到红外波段.

## 2 计算条件和方法

所有计算均采用 Material Studio 软件的 CASTEP<sup>[36]</sup> 模块中的密度泛函理论 (DFT), 交换关联采用广义梯度近似 (GGA) 中的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE)<sup>[37]</sup> 泛函处理. 采用 Tkatchenko-Scheffler<sup>[38]</sup> 方法描述层间范德瓦耳斯相互作用. 选用模守恒赝势 (norm-conserving pseudopotentials)<sup>[39]</sup> 描述电子-离子间相互作用, 并设置平面波截断能为 1330 eV. 真空层厚度设置为 30 Å 以避免层间相互作用. 第一布里渊区由密度为  $2\pi \times 0.01 \text{ \AA}^{-1}$  的  $k$  网格点进行采样. 能量收敛精度及力收敛精度分别为  $1 \times 10^{-7} \text{ eV/atom}$  和  $5 \times 10^{-3} \text{ eV/\AA}$ . 由于 PBE 泛函会低估带隙值, 故使用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE06)<sup>[40]</sup> 杂化泛函准确计算了能带结构及光吸收系数. 声子谱的计算采用了线性响应 (linear resp-

onse)<sup>[41]</sup> 方法. 对  $6 \times 6 \times 1$  的超胞进行了第一性原理分子动力学模拟 (*ab initio* molecular dynamics, AIMD), 模拟时长为 10 ps, 步长为 1.0 fs, 通过 Nosé-Hoover 方法控制模拟过程中的温度变化<sup>[42,43]</sup>.

## 3 结果与讨论

### 3.1 结构与稳定性

基于 SiH<sub>3</sub>SGeH<sub>3</sub> 的 Si-S-Ge 骨架 (见图 1(a)), 设计了一种新型二维材料 SiGeS. SiGeS 的对称结构为单斜晶系, 空间群为  $P2_1$ , 其优化收敛后结构如图 1(b) 所示. SiGeS 的晶格常数为  $a = 5.48 \text{ \AA}$ ,  $b = 3.98 \text{ \AA}$ , 其原胞内拥有两个 Si 原子、两个 Ge 原子以及两个 S 原子, 其中 S 原子一侧与 Si 原子相连, 另一侧与 Ge 原子相连. 为验证 SiGeS 的能量稳定性, 通过公式  $E_{\text{coh}} = \frac{(xE_{\text{Si}} + yE_{\text{Ge}} + zE_{\text{S}} - E_{\text{total}})}{(x + y + z)}$  计算了其结合能, 其中  $E_{\text{Si}}$ ,  $E_{\text{Ge}}$ ,  $E_{\text{S}}$  以及  $E_{\text{total}}$  分别表示单个 Si 原子、单个 Ge 原子、单个 S 原子和 SiGeS 原胞的总能量;  $x$ ,  $y$ ,  $z$  分别表示原胞内 Si 原子、Ge 原子、S 原子的数量. SiGeS 的结合能为 5.02 eV/atom, 该值高于硅烯 (3.98 eV/atom) 和锗烯 (3.26 eV/atom)<sup>[44]</sup> 的结合能, 意味着 SiGeS 成键有很强的稳定性. 除计算结合能外, 还通过计算声子谱以及 AIMD 模拟来分别验证 SiGeS 的动力学和热力学稳定性. 其声子谱如图 1(c) 所示, 从中可得该声子谱内无虚频, 意味着 SiGeS 为动力学稳定. 此外, 光学支的最高频率约为  $510 \text{ cm}^{-1}$ , 要高于 MoS<sub>2</sub> ( $473 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[45]</sup> 和 BP ( $450 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[46]</sup> 的最高频率, 表明 Si-S, Ge-S 和 Si-Ge 为非常稳定的共价连接. 图 1(d) 为 SiGeS 体系在温度为 1000 K 的 AIMD 模拟中总能变化和最终结构快照, 可以看出总能始终在一段非常狭窄的范围内波动, 且最终结构无断键或重构, 这表明 SiGeS 在 1000 K 条件下为热力学稳定. 因此认为 SiGeS 具有非常优异的能量稳定性、动力学稳定性以及热力学稳定性, 非常有望能够在实验中被成功制备.

### 3.2 机械性质

接下来研究了 SiGeS 的机械性质, SiGeS 的弹性常数为  $C_{11} = 71.66 \text{ N/m}$ ,  $C_{22} = 50.12 \text{ N/m}$ ,  $C_{12} = C_{21} = -2.27 \text{ N/m}$  以及  $C_{66} = 12.33 \text{ N/m}$ . 方向依赖的杨氏模量  $Y(\theta)$  和泊松比  $\nu(\theta)$  可以通过以下公式求得<sup>[47]</sup>:

$$Y(\theta) = \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{11}\sin^4\theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{22}\cos^4\theta}, \quad (1)$$

$$\nu(\theta) = \frac{C_{12}\sin^4\theta - \left(C_{11} + C_{22} - \frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{12}\cos^4\theta}{C_{11}\sin^4\theta + \left(\frac{C_{11}C_{22} - C_{12}^2}{C_{66}} - 2C_{12}\right)\sin^2\theta\cos^2\theta + C_{22}\cos^4\theta}. \quad (2)$$

从图 2(a) 可得, SiGeS 的杨氏模量具有很强的各向异性, 当  $\theta = 0^\circ$  时, 其杨氏模量达到最大值 71.55 N/m, 当  $\theta = 48.5^\circ$  时, 其杨氏模量达到最小值 34.18 N/m, 当  $\theta = 90^\circ$  时, 其杨氏模量为 50.05 N/m. 这些数值要远小于石墨烯 (340 N/m)<sup>[48]</sup> 的值, 但与硅烯 (61.70 N/m) 和锗烯 (44.00 N/m)<sup>[49]</sup> 的数值相当, 意味着 SiGeS 是良好的柔性材料.

由于 SiGeS 的  $C_{12}$  为负值, 故 SiGeS 沿  $x, y$  方向及附近区域呈现负泊松比. 当  $\theta = 0^\circ$ , 其泊松比为 -0.045, 当  $\theta = 90^\circ$ , 其泊松比为 -0.031 (图 2(b)). 该值与  $\alpha$ -磷烯 (-0.027)<sup>[16]</sup>, 硼烯 (-0.02 及 -0.04)<sup>[50]</sup> 和五边形石墨烯 (-0.068)<sup>[51]</sup> 的数值相当. 由于 SiGeS 具有负泊松比, 因此被称为拉胀材料, 在军工及医药等领域有着十分广阔的应用前景.

对于普通正泊松比的材料, 当给材料施加沿某一方向的单轴拉伸 (压缩) 应变时, 材料在另一方向会同时产生压缩 (拉伸) 的响应应变. 而对于拉胀材料, 当给材料施加沿某一方向的单轴拉伸 (压缩) 应变时, 材料则在另一方向上同样会产生拉伸 (压缩) 的响应应变. 以 SiGeS 在施加沿  $x$  轴拉伸应变的情况为例, 其结构变化如图 3(a) 所示, 为了适应  $x$  方向的扩张, SiGeS 在  $z$  轴褶皱程度将降低, 因此材料厚度将减小, 而 Si-S-Ge 角将增大, 此时所有原子将被推向  $z$  轴内侧, 从而增大  $\text{Ge}_2\text{-Si}_1\text{-Ge}_2$  ( $\text{Si}_2\text{-Ge}_1\text{-Si}_2$ ) 角, 同时将 Si 和 Ge 原子推向  $y$  方向外侧, 最终导致晶格常数  $b$  增大, 因此 SiGeS 的泊松比在面内方向为负, 在面外方向为正. 此外还研究了 SiGeS 在施加 -4%—4% 范围内的单轴应变下

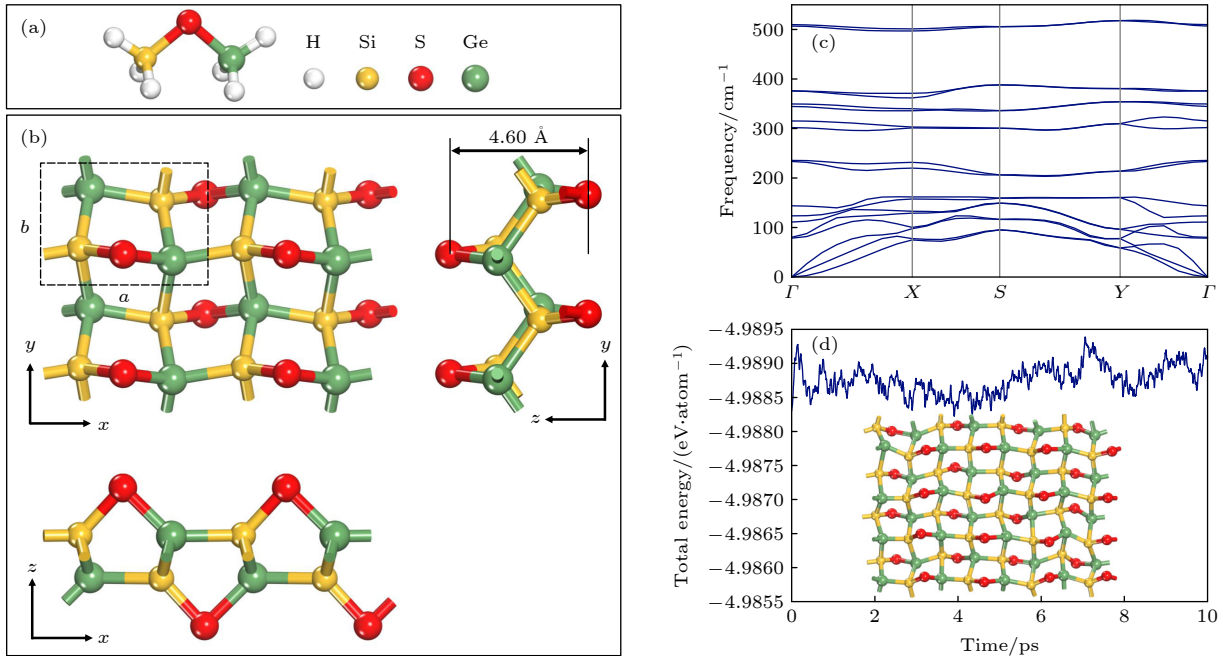


图 1 (a)  $\text{SiH}_3\text{SGeH}_3$  分子的结构; (b) 优化后 SiGeS 结构的俯视图和侧视图, 其中虚线矩形框代表其原胞; (c) SiGeS 的声子谱; (d) 1000 K 下 SiGeS 的总能量变化和 10 ps 后的结构快照

Fig. 1. (a) Structure of  $\text{SiH}_3\text{SGeH}_3$  molecule; (b) top and side views of the optimized structure of SiGeS, where the dashed rectangle represents the unit cell; (c) phono spectrum of SiGeS; (d) total energy evolution of SiGeS at 1000 K and the snapshot of the structure after 10 ps.

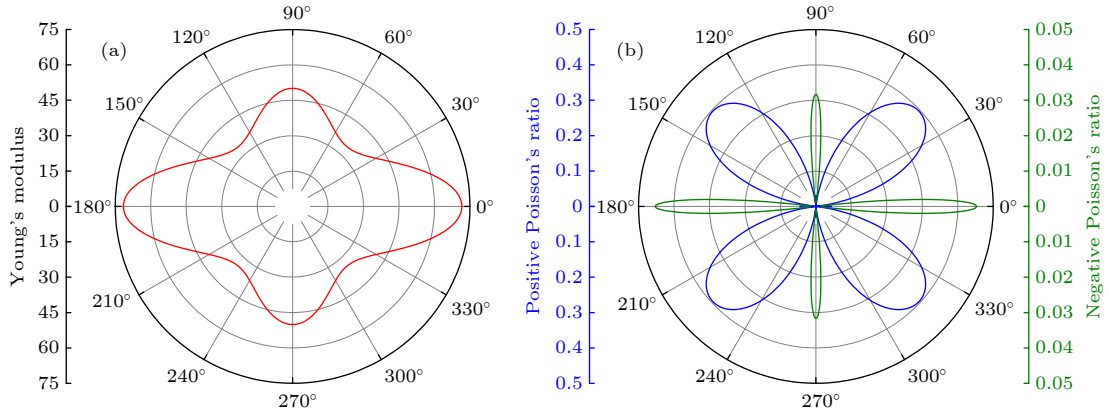


图 2 SiGeS 的 (a) 杨氏模量及 (b) 泊松比

Fig. 2. (a) Young's modulus and (b) Poisson's ratio of SiGeS.

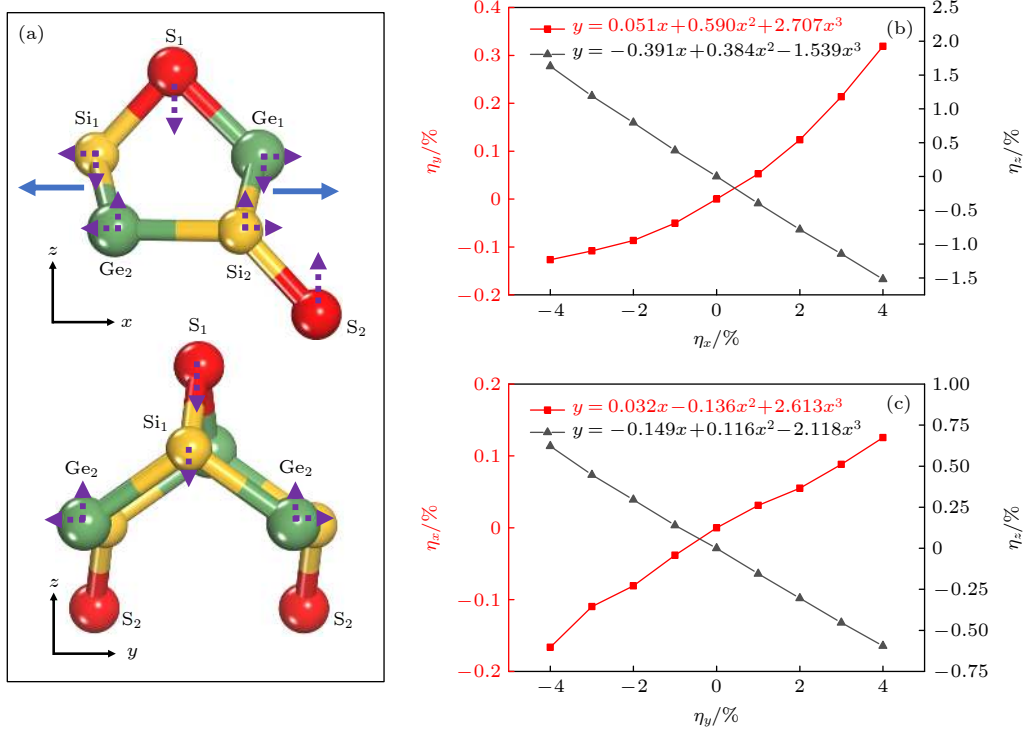

 图 3 (a) 单层 SiGeS 在沿  $x$  轴拉伸应变下的结构变化, 其中施加应变与结构变化分别使用蓝色实线箭头及紫色虚线箭头表示; 单层 SiGeS 在沿 (b)  $x$  轴及 (c)  $y$  轴应变下的机械响应

 Fig. 3. (a) Structure evolution of monolayer SiGeS under tensile strain along  $x$ . The applied strain and the structure evolution are marked by blue solid and purple dashed arrows, respectively; mechanical response of SiGeS under the strain along (b)  $x$  and (c)  $y$ .

的机械响应 (如图 3(b) 和图 3(c) 所示). 应变定义为  $\eta = (l - l_0) / l_0$ , 其中  $l$  和  $l_0$  分别是施加应变和不施加应变时的晶格常数. 泊松比可以通过拟合  $\eta_{rs} = -v_1\eta_s + v_2\eta_s^2 + v_3\eta_s^3$  来计算, 其中  $\eta_{rs}(\eta_s)$  表示响应 (施加) 应变,  $v_1$  为泊松比;  $v_2$  和  $v_3$  为拟合多项式中的系数. 当在  $x$  方向施加应变  $\eta_x$  时,  $y$  方向产生响应应变  $\eta_y$ , 该情况下通过拟合所得的  $v_1$  即为  $v_{xy}$ .  $v_{yx}$ ,  $v_{xz}$ ,  $v_{yz}$  与之类似. 通过拟合, 求得  $v_{xy} = -0.051$ ,  $v_{yx} = -0.032$ , 该结果与通过弹性固体理论

获得的结果非常接近. 对于面外方向,  $v_{xz} = 0.391$ ,  $v_{yz} = 0.149$ .

### 3.3 电子结构

图 4(a) 所示为 SiGeS 的能带结构及部分态密度图 (partial density of state, PDOS), SiGeS 为间接带隙半导体, 其价带顶 (valence band maximum, VBM) 落在  $\Gamma$ -X 路径上, 导带底 (conduction band minimum, CBM) 落在 Y- $\Gamma$  路径上. 通过 PBE 计

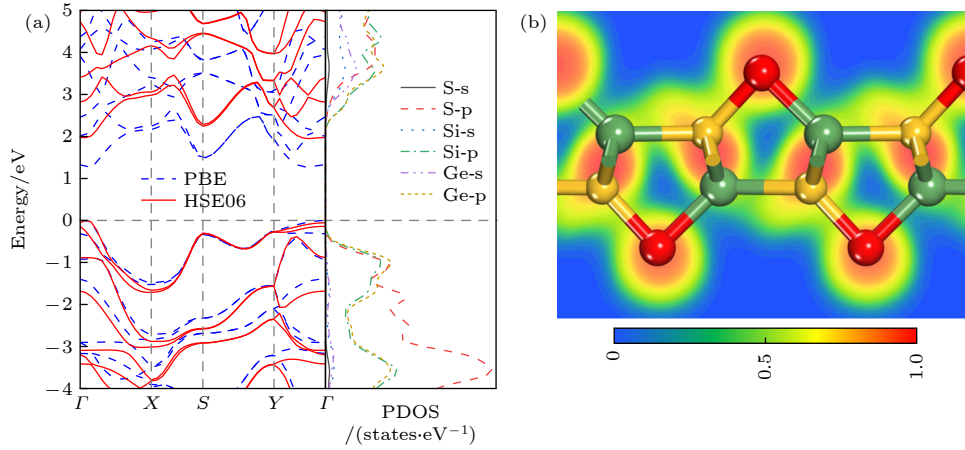


图 4 SiGeS 的 (a) 能带结构、PDOS 及 (b) ELF 图

Fig. 4. (a) Electronic structure, PDOS and (b) ELF profile of SiGeS.

算所得的带隙为 1.27 eV, 由于 PBE 泛函会低估半导体的带隙, 故通过 HSE06 杂化泛函得到了更准确的能带结构, 其带隙为 1.95 eV. 相较于其他单层 IV 族硫化物, 该值大于直接带隙半导体 *Pma2*-SiS (1.22 eV) 和硫化硅烯 (1.01 eV)<sup>[52]</sup>, 小于具有间接带隙的 GeS (2.34 eV)<sup>[53]</sup>, 与类似的 IV 族氧化物石墨醚 (2.39 eV)<sup>[54]</sup> 和硅醚 (1.89 eV)<sup>[55]</sup> 的带隙值十分接近, 故 SiGeS 非常有望被应用于光伏领域.

PDOS 显示价带主要由 S-3p, Si-3p 和 Ge-4p 贡献, 而导带除 S-3p, Si-3p 和 Ge-4p 外, 部分由 Si-3s 和 Ge-4s 贡献, 且在 -1.5—5 eV 范围内, S-3p, Si-3p 和 Ge-4p 之间有很强的杂化, 表明 S-Si, S-Ge, 和 Si-Ge 之间很强的共价特性. 通过电子局域函数 (electron localization function, ELF) 分析了 SiGeS 的成键特性, 从图 4(b) 可知, 所有成键的 ELF 值均大于 0.75, 表明价电子在相邻原子之间共享.

### 3.4 载流子迁移率

二维材料的载流子迁移率对电子器件的性能有很大的影响. 基于有效质量近似和声子有限散射机制计算了 SiGeS 的载流子迁移率<sup>[56–58]</sup>. 其公式为

$$\mu_x \approx \frac{e\hbar^3 \left( \frac{5C_x + 3C_y}{8} \right)}{k_B T m_x^{\frac{3}{2}} m_y^{\frac{1}{2}} \left( \frac{9E_{1x}^2 + 7E_{1x}E_{1y} + 4E_{1y}^2}{20} \right)}$$

其中  $e$ ,  $\hbar$ ,  $k_B$  和  $T$  分别为电荷、约化普朗克常数、玻尔兹曼常数和温度 (300 K).  $m_x^*$  ( $m_y^*$ ) 为沿  $x$  ( $y$ ) 方向的载流子有效质量, 可通过公式  $\hbar^2 \left( \frac{\partial^2 E(k)}{\partial k^2} \right)^{-1}$

求得, 其中  $E(k)$  是对应于波矢  $\mathbf{k}$  的能量. 面内刚度  $C_x$  ( $C_y$ ) 可通过公式  $C_x = 1/S_0 \cdot \partial^2 E / \partial \eta^2$  求得, 其中  $E$  为体系总能量,  $S_0$  为本征原胞的面积,  $\eta$  为施加的单轴应变. 形变势常数  $E_1 = dV/d\eta$ ,  $V$  为 CBM 和 VBM 在应变  $\eta$  下的偏移. 所有计算结果均列在表 1 中, 通过计算可得 SiGeS 沿  $x$  方向的电子有效质量为  $0.87m_0$ , 空穴的有效质量为  $11.12m_0$ ; 沿  $y$  方向的电子有效质量为  $1.10m_0$ , 空穴的有效质量为  $2.53m_0$ . 此外, 可得到 SiGeS 电子 (空穴) 的形变势常数为  $E_{1x} = 9.02$  eV,  $E_{1y} = 9.80$  eV ( $E_{1x} = 0.95$  eV,  $E_{1y} = 5.84$  eV). SiGeS 在  $x$  方向上的面内刚度为 89.73 N/m, 在  $y$  方向上面内刚度为 63.09 N/m. 最后计算可得 SiGeS 的沿  $x$  方向的电子迁移率为  $22.24 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 空穴迁移率为  $3.02 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ; 沿  $y$  方向的电子迁移率为  $15.41 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , 空穴迁移率为  $6.38 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ . 该数值要高于在实验室中测得的 2D NbSe<sub>2</sub> 和 MoS<sub>2</sub> 的载流子迁移率 (0.5 和  $3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ )<sup>[19]</sup>. 此外, 电子的迁移率为空穴的数倍, 因此 SiGeS 有利于分离光生电子-空穴对.

 表 1 SiGeS 的有效质量  $m^*$ , 形变势常数  $|E_1|$ , 面内刚度  $C_{2D}$  及载流子迁移率  $\mu$ 

 Table 1. Effective mass  $m^*$ , deformation potential constant  $|E_1|$ , in-plane stiffness  $C_{2D}$ , and carrier mobility  $\mu$  of SiGeS.

Direction	Carrier type	$m^*/m_0$	$ E_1 /\text{eV}$	$C_{2D}/(\text{N}\cdot\text{m}^{-1})$	$\mu/(\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$
$x$	Electron	0.87	9.02	89.73	22.24
	Hole	11.12	0.95		3.02
$y$	Electron	1.10	9.80	63.09	15.41
	Hole	2.53	5.84		6.38

### 3.5 应力调控

应变调控是调节二维材料电子特性最常用的方法之一. 因此, 本文研究了如何利用单轴和双轴应变来调节 SiGeS 的电子性质. 由于 PBE 和 HSE06 计算的带隙变化趋势十分相似, 因此此处采用的泛函为 PBE. 如图 5(a) 所示, 当沿  $x$  方向施加单轴应变 ( $\eta_x$ ) 时, 带隙单调递减. 然而, 当在 SiGeS 上施加沿  $y$  方向的单轴应变 ( $\eta_y$ ) 或双轴应变 ( $\eta_{bi}$ ) 时, 带隙变化呈抛物线性. 施加沿  $y$  方向的单轴应变或双轴应变时, 临界应变  $\eta_0$  分别为  $-2\%$  和  $-3\%$ . 当  $\eta \leq \eta_0$ , 带隙随  $\eta$  的增大而增大, 而当  $\eta > \eta_0$  带隙随  $\eta$  的增大而减小. 而在单层  $\text{InP}_3$ <sup>[59]</sup>、IV 族氮化物及磷化物<sup>[60]</sup> 上施加应变同样能够观察到带隙具有类似变化趋势. 例如, 对于  $\text{InP}_3$ , 其带隙值在沿之字形 (zigzag) 方向、手扶椅 (armchair) 方向以及双轴应变下的变化趋势均呈抛物线型, 临界应变分别为  $0\%$ ,  $0\%$  和  $-1\%$ . 而对于  $\text{GeN}$  和  $\text{SnN}$ , 当在施加双轴应变时, 带隙呈单调递减的趋势, 而  $\text{SiN}$ ,  $\text{SiP}$ ,

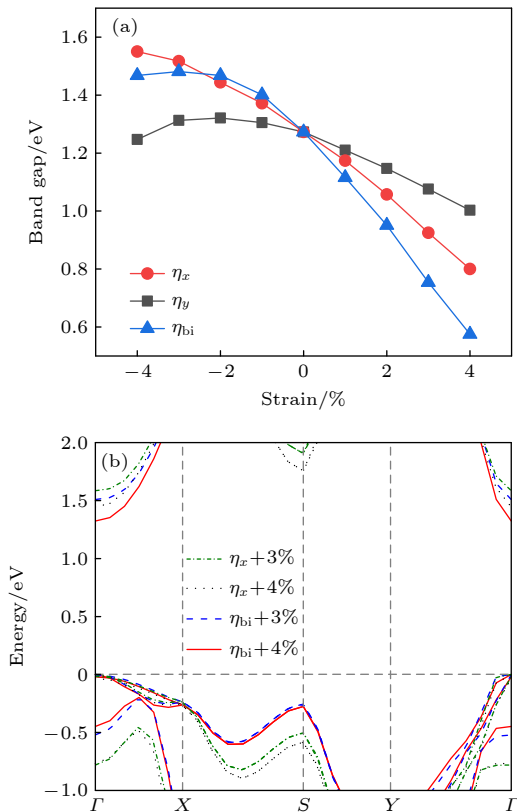


图 5 SiGeS 在施加应变时的 (a) 带隙值及 (b) 在  $\eta_{x+3\%}$ ,  $\eta_{x+4\%}$ ,  $\eta_{bi+3\%}$  和  $\eta_{bi+4\%}$  下的能带结构

Fig. 5. (a) Band gaps of SiGeS under strain; (b) band structures of SiGeS under the strain of  $\eta_{x+3\%}$ ,  $\eta_{x+4\%}$ ,  $\eta_{bi+3\%}$ , and  $\eta_{bi+4\%}$ .

$\text{GeP}$  和  $\text{SnP}$  的带隙变化呈抛物线型, 其临界应变分别位  $-1\%$ ,  $-2\%$ ,  $-3\%$  和  $-3\%$ . 此外,  $\text{SiGeS}$  的能带结构对双轴拉伸应变以及沿  $x$  方向单轴拉伸应变更敏感, 在这两种应变下, 当应力大小为  $+3\%$  和  $+4\%$  时,  $\text{SiGeS}$  转变为直接带隙半导体, 通过 HSE06 泛函得到这几种情况下的能带结构如图 5(b) 所示, 此时 CBM 和 VBM 均落在  $\Gamma$  点, 其带隙范围为  $1.32\text{--}1.58\text{ eV}$ , 该带隙值使得  $\text{SiGeS}$  十分适合被用于光电子设备.

$\text{SiGeS}$  及在应变下拥有合适的带隙 ( $1\text{--}2\text{ eV}$ ), 与 BP 和  $\text{MoS}_2$  相当, 非常适合用于光伏和光电领域. 为了研究其捕光性能, 使用 HSE06 泛函计算了  $\text{SiGeS}$  及其在  $+4\%$  沿  $x$  单轴和双轴应变下 ( $\eta_{x+4\%}$  和  $\eta_{bi+4\%}$ ) 的面内 ( $ab$  面) 及面外 ( $c$  轴) 吸收光谱. 其结果如图 6 所示, 在紫外光范围内, 它们的吸收系数可达到  $10^5\text{ cm}^{-1}$ , 该值与有机钙钛矿太阳能电池<sup>[61]</sup> 的吸收系数相当. 此外,  $\text{SiGeS}$  在可见光范围 ( $1.62\text{--}3.11\text{ eV}$ ) 内同样拥有非常优异的光吸收性能, 尤其是在面内方向, 其吸收系数可达到  $10^4\text{ cm}^{-1}$ . 在应力调控下,  $\text{SiGeS}$  对光谱的吸收曲线会向红外光方向偏移, 该现象被称为红移, 该现象与在  $\text{CdS}/\text{C}_2\text{N}$  异质结和锡烯<sup>[62,63]</sup> 上施加应变类似, 当施加沿  $x$  方向的应变时,  $\text{SiGeS}$  对整个红外波段都有着不错的吸收系数.

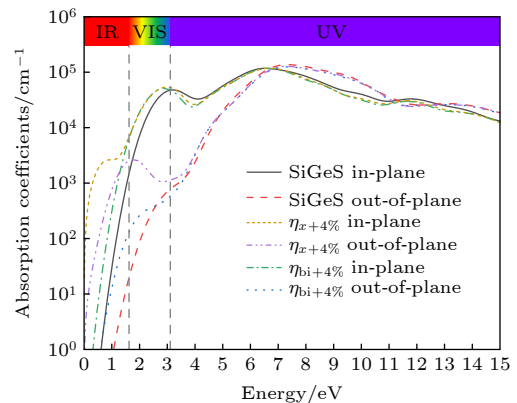


图 6 SiGeS 及其在  $\eta_{x+4\%}$  和  $\eta_{bi+4\%}$  下的光吸收系数  
Fig. 6. Absorption coefficients of pristine SiGeS and SiGeS under the strain of  $\eta_{x+4\%}$  and  $\eta_{bi+4\%}$ .

## 4 结 论

本文提出了一种新型的二维材料  $\text{SiGeS}$ , 通过第一性原理计算, 研究了单层  $\text{SiGeS}$  的结构、稳定性、机械、电子和光学性质. 计算结果表明  $\text{SiGeS}$

具有良好的能量、动力学和热力学稳定性. 此外, SiGeS 为拉胀材料, 其在面内方向具有非常稀有的负泊松比现象. 本征单层 SiGeS 为间接带隙半导体, 带隙值为 1.95 eV, 并且在可见光波段有良好的吸收系数. 在应力作用下, 其能带结构会发生间接带隙向直接带隙的转变, 直接带隙值范围为 1.32—1.58 eV, 同时, 在应变下其在红外波段范围内的光吸收能力将被增强, 进而提高了其对整个太阳光波段的吸收能力. 本工作为纳米器件提供了一种具有广泛应用前景的新型多功能材料.

## 参考文献

- [1] Geim A K, Novoselov K S 2007 *Nat. Mater.* **6** 183
- [2] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [3] Dávila M E, Xian L, Cahangirov S, Rubio A, Le Lay G 2014 *New J. Phys.* **16** 095002
- [4] Zhu F F, Chen W F, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
- [5] Yin J, Li J, Hang Y, Yu J, Tai G, Li X, Zhang Z, Guo W 2016 *Small* **12** 2942
- [6] Bai Y, Deng K, Kan E 2015 *RSC Adv.* **5** 18352
- [7] Al Balushi Z Y, Wang K, Ghosh R K, Vila R A, Eichfeld S M, Caldwell J D, Qin X, Lin Y C, DeSario P A, Stone G, Subramanian S, Paul D F, Wallace R M, Datta S, Redwing J M, Robinson J A 2016 *Nat. Mater.* **15** 1166
- [8] Naguib M, Mochalin V N, Barsoum M W, Gogotsi Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 992
- [9] Mahmood J, Lee E K, Jung M, Shin D, Jeon I Y, Jung S M, Choi H J, Seo J M, Bae S Y, Sohn S D, Park N, Oh J H, Shin H J, Baek J B 2015 *Nat. Commun.* **6** 6486
- [10] Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson J M, Domen K, Antonietti M 2009 *Nat. Mater.* **8** 76
- [11] Srinivasu K, Modak B, Ghosh S K 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 26479
- [12] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [13] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232
- [14] Demirci S, Avazli N, Durgun E, Cahangirov S 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115409
- [15] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [16] Jiang J W, Park H S 2014 *Nat. Commun.* **5** 4727
- [17] Zhuang H L, Singh A K, Hennig R G 2013 *Phys. Rev. B* **87** 165415
- [18] Wang H, Li X, Yang J 2016 *ChemPhysChem* **17** 2100
- [19] Novoselov K S, Jiang D, Schedin F, Booth T J, Khotkevich V V, Morozov S V, Geim A K 2005 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **102** 10451
- [20] Liu H, Du Y, Deng Y, Ye P D 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2732
- [21] Sun M, Schwingenschlög U 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 044015
- [22] Chae K, Son Y W 2019 *Nano Lett.* **19** 2694
- [23] Gao Z, Dong X, Li N, Ren J 2017 *Nano Lett.* **17** 772
- [24] Li X S, Cai W W, An J H, Kim S, Nah J, Yang D X, Piner R, Velamakanni A, Jung I, Tutuc E, Banerjee S K, Colombo L, Ruoff R S 2009 *Science* **324** 1312
- [25] Wang B, König M, Bromley C J, Yoon B, Treanor M J, Garrido Torres J A, Caffio M, Grillo F, Frütchtl H, Richardson N V, Esch F, Heiz U, Landman U, Schaub R 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 9413
- [26] Khan M H, Moradi M, Dakhchoune M, Rezaei M, Huang S Q, Zhao J, Agrawal K V 2019 *Carbon* **153** 458
- [27] Tian Y, Hu Z, Yang Y, Wang X, Chen X, Xu H, Wu Q, Ji W, Chen Y 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 1180
- [28] Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen A P, Saleh M, Feng X, Mullen K, Fasel R 2010 *Nature* **466** 470
- [29] Chen Y C, de Oteyza D G, Pedramrazi Z, Chen C, Fischer F R, Crommie M F 2013 *ACS Nano* **7** 6123
- [30] Park J H, Park J C, Yun S J, Kim H, Luong D H, Kim S M, Choi S H, Yang W, Kong J, Kim K K, Lee Y H 2014 *ACS Nano* **8** 8520
- [31] Beniwal S, Hooper J, Miller D P, Costa P S, Chen G, Liu S Y, Dowben P A, Sykes E C, Zurek E, Enders A 2017 *ACS Nano* **11** 2486
- [32] Lee Y H, Zhang X Q, Zhang W, Chang M T, Lin C T, Chang K D, Yu Y C, Wang J T, Chang C S, Li L J, Lin T W 2012 *Adv. Mater.* **24** 2320
- [33] Liu K K, Zhang W, Lee Y H, Lin Y C, Chang M T, Su C Y, Chang C S, Li H, Shi Y, Zhang H, Lai C S, Li L J 2012 *Nano Lett.* **12** 1538
- [34] Liu B, Fathi M, Chen L, Abbas A, Ma Y, Zhou C 2015 *ACS Nano* **9** 6119
- [35] Finch M A, Van Dyke C H 1975 *Inorg. Chem.* **14** 136
- [36] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J, Payne M C 2002 *J. Phys. Condens. Matter* **14** 2717
- [37] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [38] Tkatchenko A, Scheffler M 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 073005
- [39] Hamann D R, Schluter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [40] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [41] Savrasov S Y, Savrasov D Y 1996 *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **54** 16487
- [42] Nose S 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 511
- [43] Hoover W G 1985 *Phys. Rev. A* **31** 1695
- [44] Yang L M, Bacic V, Popov I A, Boldyrev A I, Heine T, Frauenheim T, Ganz E 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 2757
- [45] Huang L F, Gong P L, Zeng Z 2014 *Phys. Rev. B:Condens. Matter Mater. Phys.* **90** 045409
- [46] Fei R, Faghaninia A, Soklaski R, Yan J A, Lo C, Yang L 2014 *Nano Lett.* **14** 6393
- [47] Cadelano E, Palla P L, Giordano S, Colombo L 2010 *Phys. Rev. B* **82** 235414
- [48] Lee C, Wei X, Kysar J W, Hone J 2008 *Science* **321** 385
- [49] Mortazavi B, Rahaman O, Makaremi M, Dianat A, Cuniberti G, Rabezuk T 2017 *Physica E* **87** 228
- [50] Mannix A J, Zhou X F, Kiraly B, Wood J D, Alducin D, Myers B D, Liu X, Fisher B L, Santiago U, Guest J R, Yacaman M J, Ponce A, Oganov A R, Hersam M C, Guisinger N P 2015 *Science* **350** 1513
- [51] Zhang S, Zhou J, Wang Q, Chen X, Kawazoe Y, Jena P 2015 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **112** 2372
- [52] Yang J H, Zhang Y, Yin W J, Gong X G, Yakobson B I, Wei S H 2016 *Nano Lett.* **16** 1110
- [53] Li F, Liu X, Wang Y, Li Y 2016 *J. Mater. Chem. C* **4** 2155
- [54] Zhu G L, Ye X J, Liu C S 2019 *Nanoscale* **11** 22482
- [55] Zhu G L, Ye X J, Liu C S, Yan X H 2020 *Nanoscale Adv.* **2** 2835
- [56] Lang H, Zhang S, Liu Z 2016 *Phys. Rev. B* **94** 235306

- [57] Rawat A, Jena N, Dimple D, De Sarkar A 2018 *J. Mater. Chem. A* **6** 8693
- [58] Song Y Q, Yuan J H, Li L H, Xu M, Wang J F, Xue K H, Miao X S 2019 *Nanoscale* **11** 1131
- [59] Miao N, Xu B, Bristowe N C, Zhou J, Sun Z 2017 *J. Am. Chem. Soc.* **139** 11125
- [60] Lin J H, Zhang H, Cheng X L, Miyamoto Y 2017 *Phys. Rev. B* **96** 035438
- [61] Shirayama M, Kadowaki H, Miyadera T, Sugita T, Tamakoshi M, Kato M, Fujiseki T, Murata D, Hara S, Murakami T N, Fujimoto S, Chikamatsu M, Fujiwara H 2016 *Phys. Rev. Appl.* **5** 014012
- [62] Luo X, Wang G, Huang Y, Wang B, Yuan H, Chen H 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 28216
- [63] Lu P, Wu L, Yang C, Liang D, Quhe R, Guan P, Wang S 2017 *Sci. Rep.* **7** 3912

# Theoretical prediction of novel two-dimensional auxetic material SiGeS and its electronic and optical properties<sup>\*</sup>

Zhu Yu-Jie   Jiang Tao   Ye Xiao-Juan   Liu Chun-Sheng<sup>†</sup>

(College of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Posts and Telecommunications,  
Nanjing 210023, China)

( Received 7 March 2022; revised manuscript received 5 April 2022 )

## Abstract

Two-dimensional (2D) materials have aroused tremendous interest due to their great potential applications in electronic, optical, and mechanical devices. We theoretically design a new 2D material SiGeS by regularly arranging the Si-S-Ge skeleton of SiH<sub>3</sub>SGeH<sub>3</sub>. Based on first-principles calculation, the structure, stability, electronic properties, mechanical properties, and optical properties of SiGeS are systematically investigated. Monolayer SiGeS is found to be energetically, dynamically, and thermally stable. Remarkably, the SiGeS displays a unique negative Poisson's ratio. Besides, the SiGeS is an indirect-semiconductor with a band gap of 1.95 eV. The band gap can be modulated effectively by applying external strains. An indirect-to-direct band gap transition can be observed when the tensile strain along the *x* axial or biaxial direction is greater than +3%, which is highly desirable for applications in optical and semiconductor technology. Moreover, pristine SiGeS has a high absorption coefficient ( $\sim 10^5$  cm<sup>-1</sup>) in a visible-to-ultraviolet region. Under tensile strain along the *x* axial direction, the absorption edge of SiGeS has a red shift, which makes it cover the whole region of solar spectrum. These intriguing properties make the SiGeS a competitive multifunctional material for nanomechanic and optoelectronic applications.

**Keywords:** first-principle, two-dimensional material, negative Poisson's ratio, optical properties

**PACS:** 31.15.E-, 61.46.-w, 62.20.dj, 78.20.Ci

**DOI:** 10.7498/aps.71.20220407

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61974068).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [csliu@njupt.edu.cn](mailto:csliu@njupt.edu.cn)