四种新型磷烯电子结构及光学性质的第一性原理研究

王靖辉, 朱国安, 谢中静, 陈志谦, 李春梅*

西南大学材料与能源学部, 重庆 400715

*联系人, E-mail: lcm1998@swu.edu.cn

收稿日期: 2017-12-18; 接受日期: 2018-02-26; 网络出版日期: 2018-04-09

国家自然科学基金(批准号: 51601153)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项(编号: cstc2017jcyjAX0195)、中央高校基本科研业务费专项(编号: XDJK2017D020)资助

摘要 黑磷(α -P)是兼具石墨烯和二维过渡族金属硫化物优点的新型二维材料, 近期成功预测的新型磷烯 ϵ -P, ζ -P和 θ -P, 具有与黑磷相似的蜂窝状褶皱结构. 本文采用第一性原理方法, 研究了4种新型磷烯(α -P, ϵ -P, ζ -P和 θ -P)的电子结构及光学性质. 结果表明: α -P和 ϵ -P为具有1.542和0.973 eV直接带隙的半导体, ζ -P和 θ -P为具有1.874和1.772 eV间接带隙的半导体; 它们均表现出强烈的紫外吸收和紫外反射, 可用作紫外探测设备或紫外防护材料, 能量损失集中在紫外区域, 具有良好的储光性能.

关键词 磷烯, 电子结构, 光学性质, 第一性原理

PACS: 31.15.A-, 31.15.es, 31.15.ae, 31.10.+z, 40.70.-a

1 引言

近年来, 国内外对材料低维化的研究取得很大成果, 低维材料的开发也成为新材料研究的热点之一. 石墨烯^[1]和二维过渡族金属硫化物^[2,3]是最近研究层状材料的两个重点. 然而, 由于石墨烯的0带隙效应, 使它具有较强的开关电流比, 无法实现半导体的逻辑开关, 限制了它在半导体领域和光电领域的应用^[4]. 而二维过渡族金属硫化物(如 MoS_2)虽然具有很高的电流开关比^[5], 但是它的载流子迁移率却比石墨烯小很多^[6], 偏低的载流子迁移率限制了过渡族金属硫化物在电子领

域的应用^[7]. 据研究, 黑磷(α -P)是直接带隙半导体材料, 且带隙合适(0.3–1.59 eV)^[7–19], 其大小可由层数^[12–14]和应力^[15–19]进行调节, 除此之外, 黑磷还具有很高的载流子迁移率和电流开关比^[8]. 黑磷作为兼具石墨烯和二维过渡族硫化物优点的新型二维材料而广受关注^[7–20]. 黑磷优异的特性使其有望应用于电子、光电、热电、气敏等器件, 表现出无可置疑的巨大潜力. 然而对黑磷的研究才刚刚起步, 它还有许多迷人之处有待于探索.

黑磷的研究起始于20世纪50年代^[9], 由于近年来低维材料的兴起, 对黑磷的研究也呈井喷式发展. 黑

引用格式: 王靖辉, 朱国安, 谢中静, 等. 四种新型磷烯电子结构及光学性质的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 056801
Wang J H, Zhu G A, Xie Z J, et al. First-principles studies electronic structures and optical properties of four new phosphorene polymorphs (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 056801, doi: [10.1360/SSPMA2017-00356](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00356)

磷具有蜂窝状褶皱结构, 被广泛认为是石墨烯的表亲, 但与石墨烯不同, 黑磷是直接带隙半导体, 且带隙在块体的 $0.3\text{ eV}^{[10]}$ 和单层的 $1.59\text{ eV}^{[11]}$ 之间随层数变化, 此外, 也可引入应力对带隙进行调控. 这种可调控的带隙, 以及独特的各向异性使得黑磷为研究者所青睐. 在最近的理论研究中, Wang等人^[12]报道了二维黑磷的带隙依赖于层数, 带隙有着随层数减小而增大的趋势, 并在单层达到最大带隙值. 据伟伟等人^[13]也报道了黑磷带隙与层数的依赖关系, 他们还发现压应力使10层黑磷发生半导体到金属的转变. Peng等人^[14]描述了单轴应力可使单层黑磷的带隙发生直接-间接-直接的转变. Sa等人^[15]报道了黑磷可作为水解离的光催化剂, 原理是通过应力调控黑磷的带隙, 促进其对可见光的吸收, 从而提高光催化水解离的效率. Ong等人^[16]研究发现单层黑磷可由应力调控的强烈的热传输各向异性, 这使得单层黑磷可用于电子和光电设备的热管理中. Jiang和Park^[17]报道了单层黑磷的弹性系数和极限应变, 并详细描述了在拉应力和压应力下力学性能的各向异性. Zhang等人^[18]发现巨大的泊松比是单层黑磷在单轴应力状态下呈现出明显各向异性的原因. Huang和Ling^[19]发现各向异性的拉曼散射和光吸收可用以探测黑磷的晶体取向, 研究中还指出, 光致发光起源于激子, 并且对许多参数敏感, 如黑磷的厚度和晶体方向以及介质环境、激光功率和温度等外部条件.

以上研究深入探讨了黑磷可调控的带隙和各向异性, 为黑磷的实际应用奠定了基础, 但研究者的目光并不局限于此. Wu等人^[20]运用第一性原理方法成功预测出以方形或五边形为单元组成的新型磷烯, 分别命名为 ϵ -P, ζ -P, η -P和 θ -P. 此外, 对以上4种新型磷烯进行杂化组合, 还成功地构建出了另外5种新结构, 这极大拓宽了单层磷烯同素异形体的结构多样性. 他们的工作为研究者们对于磷烯同素异形体的后续研究奠定了基础. 但是, 有关于这几种新型磷烯的光学性质文章中并未涉及而其他研究者也少有报道. 几种新型磷烯具有与黑磷相似的蜂窝状褶皱结构, 那么它们是否具有和黑磷相似的光学性质? 对此我们十分好奇.

本文采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理平面波赝势方法, 运用MS-CASTEP软件计算模块, 系统研究了4种新型磷烯(α -P, ϵ -P, ζ -P, θ -P)的电子结构与光学性质, 但目前我们构建的 η -P结构并不稳定, 不能达到计算要求, 因此本文中

并未对 η -P进行讨论. 本文旨在为4种新型磷烯的后续研究和光电器件应用提供一些理论基础.

2 模型结构及模拟方法

2.1 模型结构

单层黑磷(α -P)的结构如图1(a)所示, 与石墨烯不同, 同一层内的黑磷原子不在同一平面, 呈现出蜂窝状的褶皱结构, 图1(a)中还展示了单层黑磷的侧视图, 侧视图呈扶手椅型(Armchair)和锯齿型(Zigzag). 虚线框中展示了单层黑磷的基本结构单元, P原子与周围3个原子通过3p杂化轨道相连, 使得褶皱层状结构非常稳定, 键长P1-P2为 $2.24\text{ \AA}$, 键长P2-P3为 $2.20\text{ \AA}$, 键角 θ_1 为 96.6° , 键角 θ_2 为 102.9° . 其他3种新型磷烯均展现了与黑磷相似的蜂窝状褶皱结构, 为便于理解, Wu等人^[20]分别将其描述为两个方形(ϵ -P和 ζ -P)或两个五边形(θ -P)周期排列组成的结构. 我们对体系引入对称性以后, 体系分别由图1(b)-(d)中虚线框内所示的基本结构单元周期排列组成. ϵ -P的侧视图具有与黑磷相似的褶皱状扶手椅结构, 而 ζ -P的侧视图呈现出之字型结构. 两种晶体结构中P3-P4和P5-P6的扭转角分别为 62.0° (ϵ -P)和 42.3° (ζ -P). ϵ -P中, 方形结构内的键(如P1-P2)为 $2.28\text{ \AA}$, 两个方形结构之间的键(如P4-P5)为 $2.21\text{ \AA}$. 而 ζ -P中P1234平行四边形中P2-P3和P1-P4的键长为 $2.21\text{ \AA}$, P1-P2和P3-P4键长为 $2.29\text{ \AA}$, 其中 $\angle P2P1P4$ 为 94.5° , P4-P5(两个方形结构之间的键)键长为 $2.22\text{ \AA}$. ϵ -P方形结构连接的4个键都在平面的同一侧, 因而侧视图呈扶手椅结构, 而 ζ -P中, P1, P4连接的键在方形结构平面的同一侧, P2, P3连接的键在平面另一侧, 使得 ζ -P的侧视图呈之字型结构. 在 θ -P单胞中 $\mathbf{a}$ 和 $\mathbf{b}$ 矢量的夹角为 75.7° , 五边形中P1-P2(P1-P5)键长为 $2.20\text{ \AA}$, P2-P3(P4-P5)为 $2.21\text{ \AA}$, P3-P4为 $2.24\text{ \AA}$. 单元体中含有两个不同朝向放置的五边形, P2和P5连接着左边的五边形, P3和P4连接着右方的五边形. 这4个键使大量的五边形沿着 $\mathbf{a}$ 方向堆垛成链, 而五边形中1个链间的键P1-P6($2.23\text{ \AA}$), 将相邻的链连接起来, 形成如图1(d)所示的层状结构. 本文中计算模型均为单层结构.

2.2 计算方法

本文基于密度泛函理论(DFT)第一性原理方法, 运

图 1 (网络版彩图) 4种新型磷烯的单层结构图. (a) α -P; (b) ϵ -P; (c) ζ -P; (d) θ -P. 从上至下为俯视图、侧视图及重复单元放大图

Figure 1 (Color online) Graphic structures of four new phosphorene polymorphs. (a) α -P; (b) ϵ -P; (c) ζ -P; (d) θ -P. Top views, side views, and the zoomed views of the repetitive units in the four phosphorene polymorphs.

用从头算法量子力学程序MS-CASTEP, 对4种新型磷烯进行充分的几何优化和电子结构计算. 几何优化过程采用周期性边界条件, 体系电子的波函数用平面波基组描述, 并用超软赝势(Ultrasoft)处理电子之间的相互作用, 交换关联泛函选用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation, GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE), 即(GGA-PBE)^[21]近似方法. 在开始模拟计算前, 进行了单胞模型的收敛性测试, 发现4种新型磷烯的总能量在截断能400–700 eV区间变化不大, 为保证精度, 与确保电子结构计算参数的一致性, 研究选取平面波函数展开的截断能为500 eV. 针对黑磷和3种新型磷烯, 布里渊区积分选用Monkhorst-Pack特殊K点积分网格(均为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$). 计算中各原子的价电子组态为 $3s^2 3p^3$, 在c方向设置15 Å的真空层, 以消除相邻层之间的相互作用. 几何优化时, 对所建模型结构的晶胞体积和原子坐标进行充分弛豫, 弛豫过程中收敛准则为体系总能量收敛到小于 $5.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 原子的最大相互作用小于 $0.01 \text{ eV/\AA}$, 最大内应力小于 0.02 GPa , 原子的最大位移小于 $5.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$. 众所周知, GGA-PBE的计算通常会低估带隙值, 而混合使用Hartree Fock和DFT交换条件的杂化密度泛函HSE06被认

为是解决能带问题的实用方法^[15]. 因此, 本文选用HSE06-PBE(Nom-conserving)方法更好地描述电子态, 确保光学性质计算的准确性. 值得注意的是, 模守恒赝势(Nom-conserving)对光学性质的计算比超软赝势(Ultrasoft)更精确^[22].

在4种结构电子性质的研究基础上, 进一步研究其光学性质. 固体中的光子和电子之间的相互作用导致占据态和非占据态之间的跃迁, 决定着固体材料的宏观光学性质^[23]. 在线性响应范围内, 固体宏观光学响应函数通常由光的复介电常数 $\epsilon(\omega)$ 来衡量, 表达式为 $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$, $\epsilon(\omega)$ 描述了晶格系统对电磁辐射的线性响应特征, 决定了电磁辐射在介质中的传播行为, ω 为电磁波频率^[24], 它可以反映电子的能级间跃迁, 也可以反映晶体的光谱信息. 其中:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2, \quad (1)$$

$$\epsilon_2 = 2nk, \quad (2)$$

式中, n 和 k 分别为折射率和消光系数. 利用Kramers-Kronig色散关系和直接跃迁的定义得到介电函数的实部和虚部^[25]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} \frac{|eM_{CV}(K)|^2}{[E_C(K) - E_V(K)]} \times \frac{\hbar^3}{[E_C(K) - E_V(K)]^2 - \hbar^2\omega^2}, \quad (3)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2\omega^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{BZ} d^3k \frac{2}{2\pi} |e \cdot M_{CV}(K)|^2 \times [E_C(k) - E_V(k) - \hbar\omega], \quad (4)$$

式中, m 为自由电子质量, C , V 分别表示导带和价带, BZ 代表第一布里渊区, e 是自由电子电量, k 是消光系数, $|e \cdot M_{CV}(K)|$ 为动量跃迁矩阵元, K 是倒格矢, $E_C(K)$, $E_V(K)$ 分别代表导带与价带的本征能级, 虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 是描述占据电子态和未占据电子态之间的真实跃迁, 实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 反映了激发态的电子释放能量向低能级的跃迁. 其他光学常数包括折射率 $n(\omega)$ 、消光系数 $k(\omega)$ 、吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 $r(\omega)$ 和能量损失函数 $l(\omega)$ 等均可由介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 和虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 推导得到, 具体关系式如下所示:

$$n(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (5)$$

$$k(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{2} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2}, \quad (7)$$

$$r(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)} + 1} \right|^2, \quad (8)$$

$$l(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}. \quad (9)$$

上述关系式是分析能带结构和光学性质的理论依

据, 其中介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 是能带结构的重要体现形式^[23].

3 计算结果与讨论

3.1 几何优化及电子性质

经GGA-PBE优化后获得4种新型磷烯的晶胞参数如表1所示. 黑磷晶体的晶胞参数($a=3.31$ Å, $b=4.37$ Å)由Cartz等人^[26]实验测量获得, 其他研究者通过不同方法计算出的晶胞参数已由表1列出. 对比发现, 我们的计算结果能够与参考数据较好地符合, 并且体系结构基本保持不变. 表明本文中理论计算的准确度较高, 所采用的结构模型和计算方法合理可靠.

为研究4种新型磷烯的光学性质, 对系统的能带结构和投影态密度(Partial Density of States, PDOS)的计算分析必不可少. 倒空间和能带回路如图2所示, 倒空间中各点坐标分别为G(0.0, 0.0, 0.0), F(0.0, 0.5, 0.0), A(0.5, 0.5, 0.0), B(0.5, 0.0, 0.0). 对于4种新型磷烯, 能带回路设置保持一致, 均按照G-F-A-G-B-A路径展开, 以保证数据具有可比性.

表2为使用GGA-PBE和HSE06-PBE获取的带隙值. 在很多研究中均涉及单层黑磷带隙的理论计算, 如Sa等人^[15]使用HSE06-PBE方法获得带隙值为1.54 eV, Qiao等人^[8]通过HSE06-optB88计算方法获得1.51 eV的带隙值, Tran等人^[29], Rudenko和Katsnelson^[30]分别获得1.4 eV (BSE)和1.6 eV (GW)的带隙值. 此外, Liu等人^[31]通过分析实验测量的吸收光谱, 预测出单层黑磷的带隙值为1.45 eV. 本文使用HSE06-PBE方法计算所得的带隙值为1.542 eV, 与以上计算十分相近, 与实验

表 1 4种新型磷烯的晶胞参数

Table 1 Calculated lattice parameters of four new phosphorene polymorphs

方法		α -P		ε -P		ζ -P		θ -P		Refs.
		a (Å)	b (Å)	a (Å)	b (Å)	a (Å)	b (Å)	a (Å)	b (Å)	
Our work	GGA-PBE	3.29	4.44	5.32	5.32	5.25	6.40	5.56	6.18	—
	DFT-optB88-vdW	—	—	5.37	5.37	5.32	6.43	5.50	6.22	[20]
	GGA-PBE	3.28	4.54	—	—	—	—	—	—	[27]
Other work	PAW	3.31	4.54	—	—	—	—	—	—	[28]
	PBE	3.30	4.63	—	—	—	—	—	—	[15]
	OptB88	3.30	4.50	—	—	—	—	—	—	
	Exp.	3.31	4.37	—	—	—	—	—	—	[26]

图 2 (网络版彩图)4种新型磷烯的倒空间及能带回路G-F-A-G-B-A. (a) α -P; (b) ε -P; (c) ζ -P; (d) θ -P
Figure 2 (Color online) Reciprocal space and K path segment (G-F-A-G-B-A) of four new phosphorene polymorphs. (a) α -P; (b) ε -P; (c) ζ -P; (d) θ -P.

表 2 4种新型磷烯的带隙计算值 E_g (eV)

Table 2 Calculated band gaps (eV) for four new phosphorene polymorphs

来源	方法	α -P	ε -P	ζ -P	θ -P	Refs.
Our work	PBE	0.856	0.128	1.266	1.022	—
	HSE06-PBE	1.542	0.973	1.874	1.772	—
Other work	DFT-optB88-vdW	—	0.25	1.19	1.16	[20]
	HSE06-optB88	—	0.94	1.90	1.85	
	HSE06-PBE	1.54	—	—	—	[15]
	HSE06-optB88	1.51	—	—	—	[8]
	BSE	1.4	—	—	—	[29]
	GW	1.6	—	—	—	[30]
	expt. absorb. peak	1.45	—	—	—	[31]

值也能很好地符合. 此外, 3种新型磷烯的带隙也与Wu等人^[20]的计算结果十分相似, 说明HSE06-PBE方法对于磷烯的能带计算较为合适, 磷烯体系中交换相互作用十分重要.

图3为运用HSE06-PBE方法计算的4种新型磷烯的能带结构图和投影态密度(Partial Density of States, PDOS). 能带结构分析表明, α -P和 ε -P为直接带隙半导

体, 带隙分别为1.542和0.973 eV, 均位于高对称布里渊区G点, 这意味着 α -P和 ε -P能够与光直接耦合, 实现高效的光电转换. 而 ζ -P和 θ -P为间接带隙半导体, ζ -P的带隙为1.874 eV, 价带顶位于G点, 而导带底位于B点. θ -P的带隙为1.772 eV, 对应价带顶(G点)向导带底(A点)的电子跃迁. 由投影密度(PDOS)分析不同原子轨道对能带的贡献发现, 4种新型磷烯具有十分相似的态密度,

图 3 (网络版彩图)4种新型磷烯的能带结构和投影态密度. (a), (b) α -P; (c), (d) ε -P; (e), (f) ζ -P; (g), (h) θ -P

Figure 3 (Color online) The band structures and partial density of states of four new phosphorene polymorphs. (a), (b) α -P; (c), (d) ε -P; (e), (f) ζ -P; (g), (h) θ -P.

费米面以上导带的电子态(0–10 eV)主要由P-3p轨道贡献, 费米面以下的价带分为两个能级区域, –8–0 eV区域主要由P-3p轨道贡献, 而–18––8 eV的电子状态主要是由P-3s轨道贡献, P-3p轨道少量贡献.

3.2 复介电函数

能级间的电子跃迁产生光谱, 因此可通过图3(a)–(h)所示的能带结构和态密度对各个介电峰的带间跃迁进行可靠的描述. 图4(a)为4种新型磷烯的复介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 曲线. 对于介电函数实部, $\varepsilon_1(0)$ 是最重要的量, 表示在入射的光子能量为0 eV时, 电子对介电函数的贡献. α -P, ε -P, ζ -P, θ -P的静态介电函数实部 $\varepsilon_1(0)$ 分别为2.92, 4.22, 2.82, 3.22. 随着入射光子能量的增加, 4种新型磷烯的介电函数实部曲线均增大, 随

图4 (网络版彩图)4种新型磷烯的介电函数(a)实部和(b)虚部

Figure 4 (Color online) Dielectric functions of four new phosphorene polymorphs (a) the real parts of the dielectric function and (b) the imaginary parts of the dielectric function.

后, 介电函数实部骤然下降, 这表明材料吸收系数迅速增大, 带间跃迁的电子对光吸收增强. 随着入射光子能量继续增大, 介电函数实部的数值趋于常数0.9. 值得注意的是, 4种新型磷烯的本征态介电函数实部均存在一个负值区, 根据波矢方程式 $\omega^2\varepsilon=c^2(\mathbf{K}\cdot\mathbf{K})$, $\varepsilon_1<0$ 意味着波矢 $\mathbf{K}$ 是一个虚数, 说明这些频率的光在材料中并不能传播, 意味着在这些频率的光子辐射下材料呈现出金属性质^[32].

由于复介电函数的虚部决定体系在较小波矢下对光的线性响应, 因此它比宏观光学常数更能表征材料的物理特性, 能够反映固体能带结构及其他各种光谱信息^[33]. 4种新型单层磷烯的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 曲线如图4(b)曲线所示, 在不考虑接近零点位置的谱线变化情况, α -P的介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 初始响应阈值为1.55 eV, 该能量对应价带顶到导带底的直接跃迁, 也表示 α -P的光学吸收开始于1.55 eV. 随着入射光子能量的增加, α -P出现两个明显的光电子跃迁峰, 分别是 α_1 峰(4.89 eV)和 α_2 峰(6.20 eV), α_1 峰主要由价带P原子的3p电子从A1(–1.50 eV)向A2(3.39 eV)跃迁贡献, 而F1(–3.31 eV)到F2(2.89 eV)的电子跃迁导致了 α_2 峰的出现. 当光子能量继续增大, 电子吸收光子能量增多, 电子向更高的能级跃迁, 使 $\varepsilon_2(\omega)$ 值逐渐减小, 并趋于零. ε -P的初始响应阈值为0.96 eV, ε 峰出现在2.89 eV, 该峰由能带图中F1(–0.81 eV)向F2(2.08 eV)跃迁贡献. ζ -P和 θ -P为间接带隙半导体, 在间接跃迁过程中, 电子不仅吸收光子, 同时还和晶格交换一定的振动能量, 即放出或吸收一个声子, 从而保证跃迁过程的能量守恒和动量守恒. 图4(b)中放大的曲线可以看出, ζ -P和 θ -P的初始响应阈值分别为1.15和1.05 eV, 入射能量达到该值后, 本征吸收开始, 但该值小于能带结构所计算出带隙值, 可能的原因将在吸收系数中分析. 随入射光子能量的增加, ζ -P出现两个介电峰 ζ_1 峰(4.85 eV)和 ζ_2 峰(7.92 eV), 分别由能带结构中G1(–1.83 eV)向G2(3.02 eV), B1(–2.83 eV)向B2(5.09 eV)跃迁贡献. θ -P的最大介电函数虚部峰 θ 峰(4.72 eV)来源于F1(–2.50 eV)向F2(2.22 eV)的跃迁. 值得一提的是, 在 $\varepsilon_2(\omega)$ 中一个特定的峰值并不对应唯一的带间跃迁, 与峰值能量相同的其他带间跃迁在能带结构中也可能被找到^[34,35]. 因为介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 与材料的光学吸收特性有关, 从介电函数谱可推测, 4种新型磷烯在2–12 eV的光子能量范围内会有较强的光吸收.

3.3 反射率和吸收系数

光从自由空间射入固体表面时, 反射光与入射光之比即为反射率 $r(\omega)$. 图5(a)为4种新型磷烯的反射率随入射光子的能量变化情况. 反射率分析表明, 4种新型磷烯的反射主要发生在5–12 eV的高能量区域, 这是因为该能量区域对应介电函数实部的负值区域, 它们在这一能量范围内呈现出金属反射特性. 特别地, ζ -P在8–12 eV能量区域拥有比其他3种磷烯更强的反射率, 最大反射率可达60%, 反射范围相对处于较高能量. 但4种新型磷烯在可见光区域(约1.6–3.0 eV)的反射率较低(不超过20%), 其反射谱的带间跃迁主要发生在大于3.0 eV的高能量区域, 即对紫外光反射. 反射率在能量为零处并不是100%, 表明它们具有半导体的光学特性^[36], 这与能带图的分析结果一致.

光在材料中传播时, 光子频率与原子固定频率相同时发生共振, 导致入射光强度或多或少地被削弱, 这一衰减现象为光的吸收. 除式(7)外, 吸收系数也可由 $\alpha(\omega)=k(2\omega/c)$ 计算获得, 其中 k 是消光系数. 图5(b)为4种新型磷烯的吸收光谱图. 随入射光子能量的增大, 吸收光谱出现一个主峰和若干次峰, 结合能带结构和态密度可详细分析吸收过程中的带间跃迁. 由图5(b)可以看出, α -P光吸收边为1.59 eV, 这与上面介电函数预测的数值相似. 随着入射光能量的增加材料对光的吸收快速增强, 吸收系数在7.26 eV出现强度为 $1.68 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的a峰, 该吸收峰对应于P原子的3p电子B1(−2.93 eV)至B2(4.33 eV)跃迁产生. 在约为10–11 eV光子能量内, 吸收率基本保持不变, 出现一个吸收平台. ϵ -P的光吸收开始于0.99 eV, 该值对应带隙值0.973 eV, 在7.41 eV处出现强度为 $1.29 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ 的吸收峰e, 由能带中3p电子B1(−0.81 eV)向B2(6.60 eV)跃迁贡献. ζ -P和 θ -P的光吸收边分别为1.44和1.27 eV, 这一能量低于带隙值, 可能是由于间接跃迁的影响. 即当入射光子能量达到吸收边后, 本征吸收开始, 紧接着吸收系数有一个微小的上升, 对应于吸收声子发生间接跃迁, 随着能量继续增大, 吸收系数陡增, 发生强烈的光吸收, 表示直接跃迁的开始. ζ -P在光谱范围内出现两个吸收峰, z_1 峰(5.43 eV)和 z_2 峰(8.78 eV), 吸收系数分别为 9.7×10^4 和 $2.00 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 能带结构中3p电子G1(−0.53 eV)向G2(4.90 eV)跃迁产生 z_1 峰, z_2 峰则由F1(−3.06 eV)向F2(5.72 eV)跃迁贡献. θ -P在6.83 eV

图5 (网络版彩图)4种新型磷烯的反射率与吸收系数. (a) 反射率; (b) 吸收系数

Figure 5 (Color online) The reflectivity and absorption functions of four new phosphorene polymorphs. (a) The reflectivity; (b) the absorption.

处达到最大吸收峰t峰, 强度为 $1.40 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$, 该峰值由P-3p电子B1(−2.79 eV)向B2(4.04 eV)跃迁贡献. 4种新型磷烯的光吸收主要集中在2–12 eV, 这与介电函数虚部所预测的光吸收范围一致. 其中, ζ -P具有相对较高的吸收系数, 吸收范围也相对处于较高能量范围. 4种新型磷烯在光吸收达到峰值之后, 均存在吸收系数急剧下降, 这是因为此时损失数值较高, 可能以热量方式损失, 也可能以其他方式损失.

众所周知, 光子能量从0–10 eV可吸收从近红外到远紫外波长的光. 综合考虑反射谱和吸收谱, 4种新型磷烯在整个红外区域和部分可见光区域的反射率和吸收系数很小, 表明它们在整个红外和可见光区域具有良好的透过性. 而在紫外光区域的反射率和吸收系数都大幅度增强, 表明材料对紫外线有较强的反射能力和吸收能力, 可作为紫外光防护材料或紫外探测设备.

值得注意的是, 在高的能量区域有高的吸收系数正好满足核能控制材料所需性能^[37], 因此4种新型磷烯有望应用于核能控制材料, 其中 ζ -P表现出更大的潜力.

3.4 能量损失函数

能量损失函数描述了电子通过均匀介质时的能量损失情况, 函数的峰值代表与等离子体振荡相关联的特性, 相应的振荡频率称为等离子体频率^[33], 理论上将电子能量损失谱定义为介电函数的倒虚部^[38]. 图6为4种新型磷烯的能量损失函数, 容易看出, 它们的能量损失主要集中在9–12 eV区域, 即紫外区域. α -P的最大能量损失峰大约在入射光子能量为11.82 eV处, 峰

图6 (网络版彩图)4种新型磷烯的能量损失函数
Figure 6 (Color online) Loss functions of four new phosphorene polymorphs.

对应着晶体的等离子体边缘能量, 这种能量对应着的反射谱的急剧下降. ϵ -P, ζ -P, θ -P的最大能量损失峰分别位于10.48, 11.32, 10.31 eV处. 4种新型磷烯的损失均限定在较小的能量区域, 可作为光储存材料. 特别的, ζ -P的损失峰范围更小, 储光性能优于其他3种材料.

4 结论

本文采用密度泛函理论(DFT)的第一性原理平面波赝势方法, 并选用更贴合实验测量值的杂化密度泛函(HSE06), 对4种新型磷烯的电子结构及光学性质进行系统研究, 通过对能带结构和态密度, 以及介电函数、反射率、吸收率、损失函数的分析, 得出以下结论.

能带结构和态密度分析表明, α -P和 ϵ -P为具有1.542和0.973 eV 直接带隙的半导体, ζ -P和 θ -P为具有1.874和1.772 eV间接带隙的半导体

在4种新型磷烯电子结构的基础上, 详细研究了它们的光学性质. 分析表明, 4种新型磷烯在可见光区域的反射率和吸收率均较低, 即它们在可见光区到红外光区具有良好的透射性能, 可用作光学透明材料, 它们的强反射和强吸收峰均位于紫外高能区, 也可用作紫外光防护材料或是紫外探测设备. 此外, 它们的能量损失主要集中在紫外区域(9–12 eV), 损失范围较小, 可作为光储存材料, 其中, ζ -P的储光性能尤为显著.

参考文献

- Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, et al. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, 2004, 306: 666–669
- Li W, Zhang G, Guo M, et al. Strain-tunable electronic and transport properties of MoS₂ nanotubes. *Nano Res*, 2014, 7: 518–527
- Ayari A, Cobas E, Ogundadegbe O, et al. Realization and electrical characterization of ultrathin crystals of layered transition-metal dichalcogenides. *J Appl Phys*, 2007, 101: 014507
- Jiao X, Zhang Y, Chan H E, et al. Recent progress in preparation and band-gap modulation of Graphene. *Mater Rev*, 2012, 5: 12–17
- Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, et al. Single-layer MoS₂ transistors. *Nat Nanotech*, 2011, 6: 147–150
- Fuhrer M S, Hone J. Measurement of mobility in dual-gated MoS₂ transistors. *Nat Nanotech*, 2013, 8: 146–147, arXiv: 1301.4288
- Yuan Z Z, Liu D M, Tian N, et al. Structure, preparation and properties of phosphorene (in Chinese). *Acta Chim Sin*, 2016, 74: 488–497 [袁振洲, 刘丹敏, 田楠, 等. 二维黑磷的结构、制备和性能. 化学学报, 2016, 74: 488–497]
- Qiao J, Kong X, Hu Z X, et al. High-mobility transport anisotropy and linear dichroism in few-layer black phosphorus. *Nat Commun*, 2014, 5: 4475, arXiv: 1401.5045
- Keyes R W. The electrical properties of black phosphorus. *Phys Rev*, 1953, 92: 580–584
- Dai J, Zeng X C. Bilayer phosphorene: Effect of stacking order on bandgap and its potential applications in thin-film solar cells. *J Phys Chem*

- [Lett](#), 2014, 5: 1289–1293
- 11 Çakır D, Sahin H, Peeters F M. Tuning of the electronic and optical properties of single-layer black phosphorus by strain. [Phys Rev B](#), 2014, 90: 205421, arXiv: [1411.1344](#)
- 12 Wang C, Xia Q, Nie Y, et al. Strain-induced gap transition and anisotropic Dirac-like cones in monolayer and bilayer phosphorene. [J Appl Phys](#), 2015, 117: 124302
- 13 Ju W W, Li T W, Yong Y L, et al. Band gap of few-layer black phosphorus modulated by thickness and strain (in Chinese). [J Atom Mol Phys](#), 2015, 4: 329–335 [据伟伟, 李同伟, 雍永亮, 等. 多层黑磷中厚度和应力依赖的能隙变化研究. [原子与分子物理学报](#), 2015, 4: 329–335]
- 14 Peng X, Wei Q, Copple A. Strain-engineered direct-indirect band gap transition and its mechanism in two-dimensional phosphorene. [Phys Rev B](#), 2014, 90: 085402, arXiv: [1403.3771](#)
- 15 Sa B S, Li Y L, Qi J S, et al. Strain engineering for phosphorene: The potential application as a photocatalyst. [J Phys Chem C](#), 2014, 118: 26560–26568
- 16 Ong Z Y, Cai Y, Zhang G, et al. Strong thermal transport anisotropy and strain modulation in single-layer phosphorene. [J Phys Chem C](#), 2014, 118: 25272–25277
- 17 Jiang J W, Park H S. Mechanical properties of single-layer black phosphorus. [J Phys D-Appl Phys](#), 2014, 47: 385304, arXiv: [1404.0232](#)
- 18 Zhang Z, Zhao Y, Ouyang G. Strain modulation of electronic properties of monolayer black phosphorus. [J Phys Chem C](#), 2017, 121: 19296–19304
- 19 Huang S X, Ling X. Black phosphorus: Optical characterization, properties and applications. [Small](#), 2017, 13: 1700823
- 20 Wu M H, Fu H H, Zhou L, et al. Nine new phosphorene polymorphs with non-honeycomb structures: A much extended family. [Nano Lett](#), 2015, 15: 3557–3562
- 21 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. [Phys Rev Lett](#), 1996, 77: 3865–3868
- 22 Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and transferable nonlocal separable *ab initio* pseudopotentials. [Phys Rev B](#), 1993, 47: 4174–4180
- 23 Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, et al. First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. [J Phys-Condens Matter](#), 2002, 14: 2717–2744
- 24 Kronig R D L. On the theory of dispersion of X-rays. [J Opt Soc Am](#), 1926, 12: 547–556
- 25 Shao D Y, Cheng N P, Chen Z Q, et al. First-principles studies electronic structures and optical properties of LiNbO_3 under high pressure (in Chinese). [J Atom Mol Phys](#), 2014, 31: 6–13 [邵栋元, 程南璞, 陈志谦, 等. 高压下 LiNbO_3 晶体电子结构与光学性质的第一性原理研究. [原子与分子物理学报](#), 2014, 31: 6–13]
- 26 Cartz L, Srinivasa S R, Riedner R J, et al. Effect of pressure on bonding in black phosphorus. [J Chem Phys](#), 1979, 71: 1718–1721
- 27 Appalakondaiah S, Vaitheeswaran G, Lebègue S, et al. Effect of van der Waals interactions on the structural and elastic properties of black phosphorus. [Phys Rev B](#), 2012, 86: 035105, arXiv: [1211.3512](#)
- 28 Elahi M, Khaliji K, Tabatabaei S M, et al. Modulation of electronic and mechanical properties of phosphorene through strain. [Phys Rev B](#), 2015, 91: 115412, arXiv: [1407.7706](#)
- 29 Tran V, Soklaski R, Liang Y, et al. Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus. [Phys Rev B](#), 2014, 89: 235319
- 30 Rudenko A N, Katsnelson M I. Quasiparticle band structure and tight-binding model for single- and bilayer black phosphorus. [Phys Rev B](#), 2014, 89: 201408, arXiv: [1404.0618](#)
- 31 Liu H, Neal A T, Zhu Z, et al. Phosphorene: An unexplored 2D semiconductor with a high hole mobility. [ACS Nano](#), 2014, 8: 4033–4041
- 32 Zhang X D, Guo M L, Li W X, et al. First-principles study of electronic and optical properties in wurtzite $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$. [J Appl Phys](#), 2008, 103: 063721, arXiv: [1210.0163](#)
- 33 Bao X L. First-principles calculation of electronic structure and optical properties of Ta_2O_5 (in Chinese). [J Atom Mol Phys](#), 2012, 29: 129–135 [包秀丽. Ta_2O_5 电子结构和光学性质的第一性原理计算. [原子与分子物理学报](#), 2012, 29: 129–135]
- 34 de Almeida J S, Ahuja R. Tuning the structural, electronic, and optical properties of $\text{Be}_x\text{Zn}_{1-x}\text{Te}$ alloys. [Appl Phys Lett](#), 2006, 89: 061913
- 35 Ma T H, Yang C H, Xie Y, et al. Electronic and optical properties of orthorhombic LiInS_2 and LiInSe_2 : A density functional theory investigation. [Comput Mater Sci](#), 2009, 47: 99–105
- 36 Allali D, Bouhemadou A, Bin-Omran S. Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of SnB_2O_4 (B=Mg, Zn, Cd). [Comput Mater Sci](#), 2012, 51: 194–205

- 37 Su Y C, Xiao L H, Fu Y C, et al. First-principles calculation on the electronic structure and optical properties of LaB_6 (in Chinese). *Sci Sin-Phys Mech Astron*, 2011, 41: 58–65 [苏玉长, 肖立华, 伏云昌, 等. LaB_6 电子结构及光学性质的第一性原理计算. 中国科学: 物理学力学天文学, 2011, 41: 58–65]
- 38 Duan M Y, Xu M, Zhou H P, et al. First-principles on the electronic structure and optical properties of ZnO doped with transition metal and N (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2007, 56: 5359–5365 [段满溢, 徐明, 周海平, 等. 过渡金属与氮共掺杂 ZnO 电子结构和光学性质的第一性原理研究. 物理学报, 2007, 56: 5359–5365]

First-principles studies electronic structures and optical properties of four new phosphorene polymorphs

WANG JingHui, ZHU GuoAn, XIE ZhongJing, CHEN ZhiQian & LI ChunMei^{*}

Faculty of Material and Energy, Southwest University, Chongqing 400715, China

Black phosphorus (α -P), a new member of two-dimensional (2D) materials, which has the common advantages of graphene and transition metal dichalcogenides (TMDs), is of great concern. Based on the studies of black phosphorus, three new monolayer phosphorene polymorphs (ϵ -P, ζ -P, and θ -P) have been predicted recently, which greatly enrich the phosphorene structures. Three new monolayer phosphorene polymorphs, composed of P4 square units (ϵ -P, ζ -P) or P5 pentagon units (θ -P), all exhibit buckled honeycomb lattices akin to black phosphorus. Remarkably, the θ -P is equally stable as the black phosphorus, and more stable than the other two new phosphorene polymorphs. In this paper, electronic structures and optical properties of monolayer black phosphorus (α -P) and three new monolayer phosphorene polymorphs (ϵ -P, ζ -P and θ -P) have been investigated based on the first-principles density functional theory (DFT). In comparison with Perdew-Burke-Ernzerh of generalized gradient approximation (GGA-PBE) with ultra-soft pseudopotential, hybrid density functional (HSE06) with norm-conserving pseudopotential is selected for subsequent calculation, because it is closer to experimental data. The calculation results show that, α -P and ϵ -P are direct semiconductors with band gaps of 1.542 and 0.973 eV, respectively. ζ -P and θ -P are indirect semiconductors with band gaps of 1.874 and 1.772 eV, respectively. Based on the electronic properties, the optical properties are discussed in detail. It is found that α -P and three new monolayer phosphorene polymorphs have good permeability in the whole infrared and visible region, which means that they can be used as optical transparent materials. Moreover, the peaks of reflectance and absorption spectra are in the ultraviolet region, indicating that they can be used as ultraviolet protection materials or ultraviolet detection equipment. This research is aimed at enhancing the understanding of the photoelectric properties of α -P and three new monolayer phosphorene polymorphs, and providing an useful theoretical basis for the practical application as photoelectric materials.

phosphorene, electronic structures, optical properties, first-principles

PACS: 31.15.A-, 31.15.es, 31.15.ae, 31.10.+z, 40.70.-a

doi: [10.1360/SSPMA2017-00356](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00356)