二维锑烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

陈文¹, 蒙之森¹, 梁君武¹, 陈乐^{1,2*}, 陈玉梅³

1. 玉林师范学院物理与电信工程学院, 广西高校复杂系统优化与大数据处理重点实验室, 玉林 537000;

2. 桂林电子科技大学电子与自动化学院, 广西光电信息处理重点实验室, 桂林 541004;

3. 玉林师范学院商学院, 玉林 537000

*联系人, E-mail: chenle11@126.com

收稿日期: 2019-04-08; 接受日期: 2019-06-13; 网络出版日期: 2019-09-25

广西高校中青年教师基本能力提升项目(编号: 2018KY0471)、广西光电信息处理重点实验室开放项目(编号: GD18203)、广西高校复杂系统优化与大数据处理重点实验室开放项目(编号: KFJJ2015-02)和玉林师范学院校级重点项目(编号: 2013YJZD05)资助

摘要 二维锑烯具有石墨烯、BP、MoS₂等典型二维材料相似的优越物理化学性质, 在纳米光电子、生物医学等诸多领域展现了良好的应用前景, 吸引了科学界的广泛关注. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对少层锑烯的晶体结构、电子结构以及光学性能进行了系统研究. 计算结果表明: 随着层数增加, 二维锑烯由半导体向导体过渡, 材料的极化能力越来越强, 静介电常数也越来越大, 介电函数的虚部曲线随能量的变化, 发生红移, 峰值越来越大, 锑烯的反射系数也越来越大. 吸收曲线与介电函数虚部曲线相对应, 随着层数的增加, 也出现红移现象, 对于长波段的光, 层数越少, 吸收越差, 但对于紫外区域, 均具有较好的吸收. 这有助于我们全面地了解二维锑烯纳米片的物理性能, 为其在光电材料和器件中的应用研究提供更多的理论依据.

关键词 二维锑烯, 电子结构, 光学性能, 第一性原理

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

1 引言

近年来, 二维(2D)材料由于其独特的物理、化学和机械性能而引起了科学界的极大兴趣, 已成为最活跃的研究领域之一. 它们, 尤其是石墨烯^[1,2]、黑磷(BP)^[3,4]、二硫化钼(MoS₂)^[5,6]、氮化硼(hBN)^[7]和硫化铟(In₂S₃)^[8]等及其衍生物, 在纳米光电子器件、生物医学以及能源等诸多领域均展现出广阔的应用前景, 受到了广泛关注. 有文献认为^[8,9], 对于原子层厚度的二

维材料, 其厚度通常比大多数粒子传输平均自由程还要小, 包括电子、声子和激子, 这就迫使它们遵循弹道传输, 而不是散射或者扩散, 这种量子限制效应从根本上改变了二维薄膜材料的电子性质, 这是基础研究和新电子应用的理想选择.

锑(Sb)是一种典型的具有金属光泽的类金属元素, 具有与石墨烯和黑磷的相似层状与六方格点结构, 因此它的二维结构材料除具有石墨烯, BP, MoS₂等典型二维材料优越的物理化学性质外, 还具有其他二维材

引用格式: 陈文, 蒙之森, 梁君武, 等. 二维锑烯电子结构与光学性质的第一性原理研究. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 047301
Chen W, Meng Z S, Liang J W, et al. Electronic structure and optical properties of two-dimensional antimony: A first principle study (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 047301, doi: 10.1360/SSPMA-2019-0098

料不能比拟的优势^[10]. 据报道, 锑烯在非线性光学领域中, 作为光限幅材料有着优越的性能, 在相同的线性透地率下, 锑烯分散液的光限幅能力远好于石墨烯. 其机制主要来自其非线性吸收与非线性折射能力, 因此可以作为光学领域的一种超宽波段非线性光限幅材料^[11], 且在空气中更稳定^[12]. 另外, 计算表明, 块体锑材料能带结构与石墨烯类似, 是一种半金属材料, 其布里渊区边界的高对称点上存在具有线性色散关系的上下锥形结构, 这些锥形结构的中心点被称为狄拉克点^[13,14]. 单层或少层的2D锑纳米片, 统称为锑烯, 与其他二维材料家族一样, 可以通过控制厚度(层数)、施加应变、外部电场或化学功能化等方式来控制 and 调整其光学和电子性质^[15,16]. 因此, 在过去的几年中, 关于2D锑烯的研究引起了人们的极大兴趣, 并取得诸多成果. 第一性原理计算结果表明, 不同氧含量单层锑氧化物可以实现带隙的可调节性, 其直接带隙覆盖范围宽至0–2.28 eV^[17]. 文献^[18–21]详细报道了2D锑烯的电子和等离子体性质, 认为宽频带隙半导体是一种很有前途的纳米电子和光电器件材料. 另外, 在很小双轴应变下, 就能使单层锑烯从间接半导体变成直接半导体^[22], 在平面内各向异性应变作用下, 锑烯能被调谐成二维拓扑绝缘体, 这种变化使其在高开关比晶体管、机械传感器等领域有着重要的应用潜力^[23,24]. 最近, 我们的研究结果还发现, 在三相等压压缩条件下, 单层锑烯的带隙随着压力的增大而减小, 最后由半导体完全过渡到导体. 实验上, 早在20世纪80年代, 人们就研究在各种导体基板上生长Sb薄膜, 主要是在GaAs(110)基片上, 在超高真空条件下, 通过灯丝型或积液池蒸发的方法实现少层直至单层的生长, 并通过STM和共振拉曼散射研究了这类薄膜的电子性质, 结果表明, 在超高真空条件下, Sb薄膜的电子性质受表面层间耦合的影响, 而非孤立的^[15]. 另外, 利用液相剥离法(Liquid Phase Exfoliation), 可以大量生产少层2D锑烯, 但遗憾的是, 锑烯的层数很难精确控制^[25]. 近些年, 有学者通过范德瓦耳斯 (van der Waals, VDW) 外延生长方法获得了单层或者少层Sb二维纳米片. Lei等人^[26]利用分子束外延技术, 分别在Bi₂Te₃, Sb₂Te₃以及PdTe₂基底上生长出少层的Sb薄膜, 而Wu等人^[27]则利用PdTe₂基底成功地实现了单层Sb纳米片的生长, 厚度只有2.8 Å. 最近, Ji等人^[28]则利用VDW外延技术在多种衬底上实现了高质量的少层多边形锑烯的生长. 另外, Fortin等

人^[29]利用固体源分子束外延技术在锗Ge(111)基片上成功合成了单层到多层的锑烯纳米片. 目前, 2D锑烯已被应用于许多领域并取得成功. 特别是其单层的宽带隙特性以及其相关的物理电子特性, 预示着2D锑烯将在场效应晶体管、光电探测器、自旋电子器件、气体传感器、热电装置、发光器件等领域有着重要的应用价值^[30–32]. 在能源器件领域, 特别是钠离子电池, 2D锑烯还是一种很有前途的阳极材料, 其理论容量更是高达66 mAh g⁻¹, 且还能扩展表面活性点位^[33]. 另外, 尽管锑元素有毒, 但是少层的二维Sb材料则可以作为癌症药物的有效载体用于治疗癌变^[34,35], 这是当前二维Sb材料应用的一个热点.

至今, 人们对2D锑烯进行了许多研究, 特别是对于单层Sb, 无论是理论、实验还是应用方面, 均成果丰硕. 然而, 人们对2D锑烯材料的了解还不够全面, 特别是多层锑烯方面, 目前还没见有系统的研究报道. 本文采用基于密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)的第一性原理计算方法, 对少层2D锑烯的晶体结构、电子结构以及光学性能进行了系统研究, 并将它们与锑体材料进行比较, 最后总结出相应的变化规律. 这些规律有助于我们对2D锑烯材料有更加全面的认识和了解, 从而进一步挖掘其优势, 为后续研究其物理特性以及其在器件中的应用提供理论参考.

2 模型与计算方法

如图1所示为二维Sb材料的晶体结构. 在俯视平面内, 晶格参数分别为 a 和 $b(a=b)$; 在侧视图内, Sb—Sb键长和键角分别表示为 l 和 α .

本文采用基于DFT理论的VASP软件包进行了计算, 该软件包已广泛应用于化学和材料科学领域, 可以获得材料的晶体特性、带隙结构、光电性能和机械性能等参数. 交换相关函数采用参数化Perdew-Burke-Ernzerh (PBE)的广义梯度近似(GGA). 波函数由平面波展开, 截止能量和总能量收敛公差分别设置为500 eV和 1.0×10^{-5} eV/atom. 在优化过程中, 分别在不可约布里渊区用 $5 \times 5 \times 5$ 和 $5 \times 5 \times 1$ Monkhorst块网格对体超晶胞和少层模型进行了互操作空间采样. 但在随后的计算中, 则分别采用 $25 \times 25 \times 25$ 和 $25 \times 25 \times 1$ 的K点来获得体积和分子筛的准确电荷密度和能量密度.

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

为了能够得到体系稳定的晶体结构, 首先对每一个计算晶体模型都进行结构优化计算, 我们在表1中给出了经过充分弛豫(优化)后的各晶体结构Sb—Sb键长 l 、键角 α 值. 分析发现, 少层Sb材料的Sb—Sb键长均比Sb块体材料短, 且随着层数的减小而键长变短. 其中单层Sb材料的Sb—Sb键长最短, 达到了2.893 Å, 这比块体材料的2.940 Å缩短了~1.6%. 键角的变化规律与键长相一致, 键角随着层数的减少而减小, 单层结构的键角达到最小, 达到91.259°, 比体材料的96.274°减小了~5.2%. 另外, 对单个有限层Sb材料的键长键角分析发现, 一般裸露在外表面Sb层的键长值一致, 各层的键长键角值呈对称分布, 这与模型的对称特性相一致.

3.2 电子结构

带隙是半导体的基本物理参数, 它不仅与键合特性和晶体结构有关, 还与光子和电子输运特性有关. 在这里, 我们首先采用PBE的密度函数计算了锑体材

料的电子能带结构, 如图2所示, 结果表明锑体材料的带隙为零, 它的价带和导带交于零能量处, 形成了一个狄拉克锥, 这个交点称为狄拉克点, 说明其具有半金属材料特性, 该计算结果和实际是相符合的. 而对于少层(1–4层)锑烯的电子能带结构, 则如图3(a)所示. 可以看到, 1层和2层Sb均表现出间接带隙的半导体特性, 带隙分别为1.27和0.13 eV. 1层Sb的带隙结果与文献[36]报告的结果1.26 eV基本一致. 3层和4层Sb均表现出金属特性, 带隙为0 eV.

一般认为, PBE方法低估了半导体带隙的真实值, 因此往往引入杂化泛函方法(HSE06, 简称为HSE)对半导体的带隙结果进行修正. 在这里, 我们也采用HSE方法对上述1–4层(1L–4L)锑烯的能带结构再次进行计算, 结果如图3(b)所示. 可见, 对于1L和2L锑烯, 采用HSE方法得到的带隙分别为1.87和0.32 eV, 分别比PBE方法提高了0.6和0.19 eV. 而对于3L和4L锑烯, 其带隙仍然为0 eV. 无论是PBE方法, 还是HSE, 结果均表明, 随着层数的增加, 锑烯由半导体向导体过渡, 其中最小的单层锑烯为间接带隙的半导体, 2L和3L是过渡态, 4L则已完全过渡到金属态. 这与传统认识锑基体材料

图1 (网络版彩图)二维锑烯纳米结构示意图. (a) 俯视图; (b) 侧视图

Figure 1 (Color online) Schematic illustrations of 2D antimony nanostructure. (a) Top view; (b) side view.

表1 不同层数Sb材料结构优化后的键长和键角

Table 1 Bond length and bond angle of Sb material with different layers

结构	键长 l (Å)						键角 α (°)					
	1 st L	2 nd L	3 rd L	4 th L	5 th L	6 th L	1 st L	2 nd L	3 rd L	4 th L	5 th L	6 th L
Sb-1L	2.893	—	—	—	—	—	91.259	—	—	—	—	—
Sb-2L	2.921	2.920	—	—	—	—	94.042	94.048	—	—	—	—
Sb-3L	2.929	2.925	2.928	—	—	—	94.681	94.838	94.681	—	—	—
Sb-4L	2.933	2.928	2.928	2.933	—	—	94.986	95.171	95.171	94.986	—	—
Sb-6L	2.934	2.935	2.937	2.937	2.935	2.934	95.686	95.638	95.579	95.581	95.637	95.684
Sb-bulk	2.940	—	—	—	—	—	96.274	—	—	—	—	—

图 2 (网络版彩图) 锑体材料能带结构(PBE方法), 费米面为零势能面

Figure 2 (Color online) Band structure of antimony bulk, the Fermi surface is set to zero potential energy surface.

是金属或半金属导体的结论是吻合的。

另外, 考虑到原子层之间可能会存在范德瓦耳斯力的相互作用, 因此在上述两种计算方法(PBE和HSE)的基础上, 引进了格林提出的范德瓦耳斯修正(DFT-D2)对上述能带结果进行修正. 表2给出引进范德瓦耳斯修正前后, 1-4L梯烯的能带带隙结果. 可见, 对于1L梯烯, 引进范德瓦耳斯修正对其能带结果没有产生任何影响, 这是因为单层结构, 本身就不存在范德瓦耳斯力. 而对于2L结构梯烯, 引进范德瓦耳斯修正后, 其带隙值明显变小, 分别从PBE方法的0.13 eV变小为0.05 eV, 以及从HSE方法的0.32 eV变小为0.07 eV. 这说明, 层间的范德瓦耳斯力能使材料的带隙变小, 能带分布更加紧密, 层间效应明显. 而对于3L和4L梯烯, 引进了范德瓦耳斯修正对它们的带隙值无影响, 仍为0 eV, 但层间

图 3 (网络版彩图) 1-4L梯烯的能带结构, 费米面为零势能面. (a) PBE方法; (b) HSE方法; (c) 引入范德瓦耳斯修正情况下的PBE方法

Figure 3 (Color online) Electronic band structure of 1-4 layers antimonene. (a) PBE method; (b) HSE method; (c) PBE method with the amendment of van der Waals.

表 2 引进范德瓦耳斯修正前后, 1–4L 锑烯带隙值(eV)

Table 2 Band gap (eV) of the 1–4 layers antimonene before and after van der Waals modification

方法	结构			
	1L	2L	3L	4L
DFT-PBE	1.27	0.13	0	0
DFT-HSE	1.87	0.32	0	0
DFT-PBE+VDW	1.30	0.05	0	0
DFT-HSE+VDW	1.90	0.07	0	0

的范德瓦耳斯力使它们的能带分布更加紧密, 这与2L的结果是相对应的. 图3(c)所示是在HSE方法的基础上, 引进范德瓦耳斯修正得到的1–4L锑烯能带结果. 上述结果都很好地证明了, 单层锑烯为半导体, 2L和3L是过渡态, 4L以上则为金属态.

图4所示是1–4L锑烯的态密度图(Density of States, DOS). 从DOS图可以知道, 态密度随着层数的增加, 带隙由宽变窄, 三层时开始闭合; Sb-s, p态电子密度既分布于导带, 也分布于价带, 然而Sb-d态电子则主要分布在导带, 处于能量较高的状态; 总态密度主要由Sb-p态电子贡献, 这说明能带结构中的大部分能级来源于Sb-p态电子; 另外, 从态密度局域特性方面分析, 态密度的局域性随着层数增加而减弱, 这对应于能带的能级分裂和能级弯曲褶皱增加现象; 分析态密度的相对分布位置可以看出, 随着层数的增加, 价带的态密度位置基本不变, 而导带逐渐下移直至与价带相连, 使得带隙闭合, 这可能是由于随着层数的增加, 量子阱效应的减弱, 导致原来处于较高能级的电子态能量降低.

3.3 光学性质

我们知道, 介电函数是材料对外加电场的响应, 以及微物理过程与晶体电子结构在带-带转变过程中的关系, 因此它可以反映固体的能带结构和各种光谱特性. 根据复合介电函数的物理意义, 介电函数可定义为

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_R(\omega) + i\varepsilon_I(\omega), \quad (1)$$

其中, $\varepsilon_I(\omega)$ 是虚部, 与端间跃迁有关, 表示形成电偶极子所消耗的能量. $\varepsilon_R(\omega)$ 是实部, 可以通过Kramers-Kronig方程变换得到^[37]. 它们的值分别反映了光的吸收率和极化电流的传导率. 光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 可以由 $\varepsilon_R(\omega)$

图 4 (网络版彩图) 1–4层锑烯的态密度分布图

Figure 4 (Color online) DOS of 1–4 layers antimonene.

和 $\varepsilon_I(\omega)$ 推导出^[38,39].

$$\varepsilon_I(\omega) = \frac{C}{\omega^2} \sum_{C,V} \int_{BZ} \frac{2}{(2\pi)^3} |M_{C,V}(K)|^2 \times \delta(E_C^k - E_V^k - \hbar\omega) d^3k, \quad (2)$$

$$\varepsilon_R(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} \rho_0 \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_I(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2} \omega \left[\sqrt{\varepsilon_R^2(\omega) - \varepsilon_I^2(\omega)} - \varepsilon_R(\omega) \right]^{1/2}, \quad (4)$$

其中下脚标C和V分别表示导带和价带, BZ表示第一布里渊区, K 为倒格矢, $|M_{C,V}(K)|^2$ 为动量矩阵元, ω 为角频率, E_C^k 和 E_V^k 为导带和价带的本征能级.

图5(a)是1L, 2L, 4L和6L以及Sb体材料的介电函数实部谱, 通过分析介电函数实部谱能获得材料在外电场的作用下会产生极化的程度, 这种现象通常用介电常数来表征, 材料对电荷具有越强的束缚能力, 其介电常数值就会越大, 对应的极化程度也就越强. 由图可见, 它们的静态介电常数(没有入射光能量时介电函数实部的值)分别为2.796, 7.211, 18.835, 30.815和56.147. Sb材料随着层数的增加, 由少层二维材料逐渐过渡到体材料, 其静介电常数由~2逐渐增加到~56, 增加幅度很大(接近30倍), 说明少层二维Sb材料的极化能力比体材料弱很多, 光生电场强度也弱, 光在少层Sb材料中激发的载流子在晶体内部的迁移速度慢很多, 所以少层Sb材料束缚电荷的能力比体材料弱. 介电常数实部为0所对应的光子频率为等离子体振动频率, 当介电常数实部小于0时材料表现出金属特性. 同时我们发现Sb块体材料介电常数实部小于0时对应的光子能量最低, 最先表现出了金属特性, 随着层数的减少而

蓝移, 单层Sb材料表现出金属特性对应的光子能量最高.

更重要的是, 介电函数的虚部与材料的光吸收特性有关, 因此是研究材料光学性质的重要参量, 很大程度上反映了材料的能带结构及其光谱信息. 图5(b)是采用PBE方法得到的不同层数锑烯与锑体材料介电函数虚部随能量的变化曲线. 可见, 随着层数的增加直到过渡到体材料, 锑烯的介电函数虚部曲线的峰值发生红移, 往光子能量低, 波长增加的方向移动. 每一条虚部曲线均有多个突出的峰, 这与吸收曲线上的主要吸收峰相对应. 如对于Sb体材料, 虚部曲线分别在 ~ 0.69 , ~ 1.39 和 ~ 3.57 eV出现3个主要峰值, 这些将与其吸收曲线相对应.

图6(a)是光的反射谱, 我们发现在光子低能区间

和高能区间它们的反射谱相对发散, 发射系数随着层数的增加而增大, Sb体材料的发射系数值最大; 但在中间区域(光子能量在4–6 eV之间), 不同层数锑烯的光反射谱呈现出相对聚焦的现象, 说明在这个波段的光对不同结构的Sb材料不敏感分辨率低. 相互比较还发现, 单层Sb材料反射系数最大值所处波段正是体材料反射系数最小值对应的波段, 这体现了一定程度上的不完全规律性. 另外, 我们还对光的吸收系数进行计算, 结果如图6(b)所示, 可见随着层数的增加, 吸收曲线的吸收峰位置发生红移, 这说明了层数越大, 体系的带隙则越小. 当Sb由体结构转变为单层结构时, 吸收峰刚从可见光区域移动到紫外区域, 即发生所谓的“蓝移”. 另外, 从吸收曲线还可以看出, 对于波长较长的光, 少层锑烯的吸收能力较差. 但对于紫外区域, 却有

图 5 (网络版彩图) 少层锑烯与锑体材料的介电函数实部(a)与虚部(b)对比

Figure 5 (Color online) Comparison of real part (a) and imaginary part (b) of dielectric function between few layers and bulk Sb material.

图 6 (网络版彩图) 少层锑烯与锑体材料的反射率(a)与吸收光谱(b)对比. 图(b)右上角插图是用“Tauc”法估算的单层锑烯的能带值

Figure 6 (Color online) Comparison of reflectivity (a) and absorption (b) between the few layers and bulk Sb material. Inset in the upper right corner of the figure (b) is the energy band value of the monolayer antimony estimated by the “Tauc” method.

较好的吸收,这与大多数层状材料的特性是一致的.可以看出Sb由少层材料过渡到体材料时,光的吸收峰随着层数的增加而发生红移,这是由于对应结构禁带宽度逐渐减小;吸收谱的吸收峰数目也随层数的增多而增多,这是对对应结构能带分裂所造成的.能带越多,不同电子态之间的跃迁发生的可能性就会增加,对应的吸收峰数目和吸收强度也会增加.

为了进一步验证单层锑烯带隙的准确性,我们还可以根据“Tauc”方法,对单层锑烯的带隙进行了估计,该方法是目前学术界比较流行的估算半导体材料带隙的方法^[40].即利用吸收系数与光子能量关系,推导出体系的带隙大小,其关系式如下:

$$(\alpha \times hv)^{0.5} = A(hv - E_g), \quad (5)$$

其中, α 为吸收系数, hv 为光子能量, A 为常数, E_g 为体系带隙. (5) 式的开方数中,如体系为间接带隙,为 0.5,反之,直接带隙则为 2. 由此,我们估算得到,单层Sb材料的带隙为 1.36 eV,如图6(b)右上角所示.该估算结果与第一性原理PBE方法得到的结果接近.

我们知道,稳定性是 2D 晶体材料的重要动力学特性,其稳定性与否,对 2D 材料的许多物理性质均有影响.因此在文章最后,我们对少层锑烯中最典型的单层结构的声子能带谱进行补充研究讨论.声子谱是研究材料热力学性质的一个很好的切入点,如果声子谱全部在 0 点以上,则说明材料没有出现虚频,那么材料是相对稳定存在的,否则是不稳定的.图7是利用MedeA软件中的Phonon模块计算得到的单层Sb声子能带谱.可见,单层Sb的声子谱没有出现虚频,这表明该锑烯在动力学上是非常稳定的,该结果与文献^[22,41]报道一致.这主要是由于在层状的锑烯结构中,每一个锑原子与相邻的三个原子结合,形成类似于硅或锗的带扣蜂窝结构(Buckled Honeycomb Structure),这有利于得到稳定的层状锑烯结构.

图7 (网络版彩图)单层锑烯的声子能带谱

Figure 7 (Color online) Phonon band dispersion of monolayer antimonene.

4 结论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法,对少层锑烯的晶体结构、电子结构以及光学性能进行了系统的计算,并与锑体材料进行对比分析.计算结果表明,少层二维锑烯的键长均比体材料短,且随着层数越少,键长越短,键角也越小.另外,随着层数增加,锑烯由半导体向导体过渡,其中单层锑烯为间接带隙半导体态,2L和3L为过渡态,4L则完全过渡到金属态.同时,通过对锑烯的介电函数分析可知,随着层数增加,锑烯材料的极化能力越强,静介电常数越大.且介电函数的虚部随能量的变化,曲线发生红移,峰值也越来越大.总体上,在光子低能和高能区域,随着层数增加,锑烯的反射系数越大,在中间区域,则出现相对聚集现象.另外,吸收曲线与介电函数虚部曲线相对应,也随着层数的增加,出现红移现象.对于长波段的光,层数越少吸收能力越差,但对于紫外区域,均具有较好的吸收.本文结论有利于我们更加全面了解少层二维锑烯的物理光电特性,为其在光电材料与器件领域的应用和研究提供更多的理论依据.

致谢 感谢深圳大学二维材料光电科技国际合作联合实验室梁维源博士给予本研究工作的的大力支持与有益讨论.

参考文献

- 1 Chen S, Han Z, Elahi M M, et al. Electron optics with p-n junctions in ballistic graphene. *Science*, 2016, 353: 1522–1525
- 2 Wang Y, Wang L, Dong L H, et al. Design of multifunctional metamaterial absorber based on electro-optic properties of graphene (in Chinese).

- [Sci Sin-Phys Mech Astron](#), 2018, 48: 047001 [王越, 王丽, 董连和, 等. 基于石墨烯电光特性的多功能超材料吸波体设计. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 047001]
- 3 Liu H, Hu K, Yan D, et al. Recent advances on black phosphorus for energy storage, catalysis, and sensor applications. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1800295
- 4 Qiu M, Wang D, Liang W, et al. Novel concept of the smart NIR-light-controlled drug release of black phosphorus nanostructure for cancer therapy. [Proc Natl Acad Sci USA](#), 2018, 115: 501–506
- 5 Feng J, Graf M, Liu K, et al. Single-layer MoS₂ nanopores as nanopower generators. [Nature](#), 2016, 536: 197–200
- 6 Xie Y, Liang F, Wang D, et al. Room-temperature ultrabroadband photodetection with MoS₂ by electronic-structure engineering strategy. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1804858
- 7 Li L H, Chen Y. Atomically thin boron nitride: Unique properties and applications. [Adv Funct Mater](#), 2016, 26: 2594–2608
- 8 Li M, Tu X, Wang Y, et al. Highly enhanced visible-light-driven photoelectrochemical performance of ZnO-Modified In₂S₃ nanosheet arrays by atomic layer deposition. [Nano-Micro Lett](#), 2018, 10: 45
- 9 Yang F, Cheng S, Zhang X, et al. 2D organic materials for optoelectronic applications. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1702415
- 10 Xia F, Wang H, Xiao D, et al. Two-dimensional material nanophotonics. [Nat Photon](#), 2014, 8: 899–907, arXiv: [1410.3882](#)
- 11 Jagannath G, Eraiah B, Gaddam A, et al. Structural and femtosecond third-order nonlinear optical properties of sodium borate oxide glasses: Effect of antimony. [J Phys Chem C](#), 2019, 123: 5591–5602
- 12 Ares P, Aguilar-Galindo F, Rodríguez-San-Miguel D, et al. Antimonene: Mechanical isolation of highly stable antimonene under ambient conditions (Adv. Mater. 30/2016). [Adv Mater](#), 2016, 28: 6515
- 13 Yin W J, Xie Y E, Liu L M, et al. Atomic structure and electronic properties of folded graphene nanoribbons: A first-principles study. [J Appl Phys](#), 2013, 113: 173506, arXiv: [1601.02219](#)
- 14 Surya V J, Iyakutti K, Mizuseki H, et al. Tuning electronic structure of graphene: A first-principles study. [IEEE Trans Nanotechnol](#), 2012, 11: 534–541
- 15 Ares P, Palacios J J, Abellán G, et al. Recent progress on antimonene: A new bidimensional material. [Adv Mater](#), 2018, 30: 1703771
- 16 Zhao M, Zhang X, Li L. Strain-driven band inversion and topological aspects in antimonene. [Sci Rep](#), 2015, 5: 16108, arXiv: [1504.03759](#)
- 17 Zhang S, Zhou W, Ma Y, et al. Antimonene oxides: Emerging tunable direct bandgap semiconductor and novel topological insulator. [Nano Lett](#), 2017, 17: 3434–3440
- 18 Wang Y, Ding Y. Electronic structure and carrier mobilities of arsenene and antimonene nanoribbons: A first-principle study. [Nanoscale Res Lett](#), 2015, 10: 254
- 19 Zhou Y, Lin X. Effects of interstitial dopings of 3d transition metal atoms on antimonene: A first-principles study. [Appl Surf Sci](#), 2018, 458: 572–579
- 20 Song X, Hu J, Zeng H. Two-dimensional semiconductors: Recent progress and future perspectives. [J Mater Chem C](#), 2013, 1: 2952
- 21 Cheung C H, Fuh H R, Hsu M C, et al. Spin orbit coupling gap and indirect gap in strain-tuned topological insulator-antimonene. [Nanoscale Res Lett](#), 2016, 11: 459
- 22 Zhang S, Yan Z, Li Y, et al. Atomically thin arsenene and antimonene: Semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions. [Angew Chem Int Ed](#), 2015, 54: 3112–3115
- 23 Abutalib M M. A new antimony carbide monolayer: An indirect semiconductor with a tunable band gap. [Chem Phys Lett](#), 2018, 708: 188–193
- 24 Wang J, Wang Z, Zhang R J, et al. A first-principles study of the electrically tunable band gap in few-layer penta-graphene. [Phys Chem Chem Phys](#), 2018, 20: 18110–18116
- 25 Gibaja C, Rodríguez-San-Miguel D, Ares P, et al. Few-layer antimonene by liquid-phase exfoliation. [Angew Chem Int Ed](#), 2016, 55: 14345–14349
- 26 Lei T, Liu C, Zhao J L, et al. Electronic structure of antimonene grown on Sb₂Te₃(111) and Bi₂Te₃ substrates. [J Appl Phys](#), 2016, 119: 015302
- 27 Wu X, Shao Y, Liu H, et al. Epitaxial growth and air-stability of monolayer antimonene on PdTe₂. [Adv Mater](#), 2017, 29: 1605407
- 28 Ji J, Song X, Liu J, et al. Two-dimensional antimonene single crystals grown by van der Waals epitaxy. [Nat Commun](#), 2016, 7: 13352
- 29 Fortin-Deschênes M, Waller O, Menteş T O, et al. Synthesis of antimonene on germanium. [Nano Lett](#), 2017, 17: 4970–4975
- 30 Zhang S, Guo S, Chen Z, et al. Recent progress in 2D group-VA semiconductors: From theory to experiment. [Chem Soc Rev](#), 2018, 47: 982–1021
- 31 Singh D, Gupta S K, Sonvane Y, et al. Antimonene: A monolayer material for ultraviolet optical nanodevices. [J Mater Chem C](#), 2016, 4: 6386–

6390

- 32 Ares P, Zamora F, Gomez-Herrero J. Optical identification of few-layer antimonene crystals. *ACS Photonics*, 2017, 4: 600–605
- 33 Gao Y, Tian W, Huo C, et al. Tailoring natural layered β -phase antimony into few layer antimonene for Li storage with high rate capabilities. *J Mater Chem A*, 2019, 7: 3238–3243
- 34 Tao W, Ji X, Zhu X, et al. Two-dimensional antimonene-based photonic nanomedicine for cancer theranostics. *Adv Mater*, 2018, 30: 1802061
- 35 Tao W, Ji X, Xu X, et al. Antimonene quantum dots: Synthesis and application as near-Infrared photothermal agents for effective cancer therapy. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 11896–11900
- 36 Pillai S B, Narayan S, Dabhi S D, et al. First principles calculation of two dimensional antimony and antimony arsenide. *AIP Conf Proc*, 2015, 12: 21–25
- 37 Zimnyakov D A, Yuvchenko S A, Volchkov S S, et al. Parametric presentation of dielectric function of laser pumped wide-zone semiconductor material: Does this function satisfy the Kramers-Kronig relations. *Proc SPIE*, 2017, 10717: 107171E
- 38 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]
- 39 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 [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]
- 40 Chen Z, Dinh H N, Miller E. Photoelectrochemical Water Splitting Standards, Experimental Methods, and Protocols. New York: Springer, 2013. 59–60
- 41 Zhang S, Xie M, Li F, et al. Semiconducting group 15 monolayers: A broad range of band gaps and high carrier mobilities. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 1666–1669

Electronic structure and optical properties of two-dimensional antimony: A first principle study

CHEN Wen¹, MENG ZhiSen¹, LIANG JunWu¹, CHEN Le^{1,2*} & CHEN YuMei³

¹ Guangxi Colleges and Universities Key Lab of Complex System Optimization and Big Data Processing, School of Physics and Telecommunication Engineering, Yulin Normal University, Yulin 537000, China;

² Guangxi Key Laboratory of Optoelectronic Information Processing, School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China;

³ School of Business, Yulin Normal University, Yulin 537000, China

Two-dimensional (2D) antimonene has similar physical and chemical properties as graphene, BP, MoS₂ and other typical 2D materials. It has shown good application prospects in many fields such as nano-optoelectronics, biomedicine and attracted wide attention of the scientific community. In this paper, the crystal structure, electronic structure and optical properties of antimony with few-layers have been systematically studied by the first-principles method based on density functional theory. The results show that the bond lengths of antimonene in few-layers are shorter than those of bulk except monolayer, and the bond lengths and bond angles are smaller with the decrease of layers. In addition, with the increase of the number of layers, the antimonenes are transited from semiconductor to conductor, in which the monolayer is a semiconductor with indirect band-gap, the two and three layers are transitional states, and the four layers are completely transitional to metal state. This conclusion has been proven by PBE method, hybrid HSE06 method and van der Waal's correction. It is also consistent with the results of density of states. The dielectric function analysis of the 2D antimonenes shows that, with the increase of layers, the polarization ability of antimonenes is stronger, and the static dielectric constant is larger. The imaginary part of dielectric function changes with the change of energy, and with the increase of the number of layers, the curve red-shifts and the frontal value increases. Overall, in the low and high energy regions of photons, with the increase of layer number, the reflection coefficient of antimonene is relatively larger, and in the middle region, the phenomenon of relative aggregation occurs. In addition, the absorption curve corresponds to the imaginary part curve of dielectric function. With the increase of the layer number, the red shift also occurs. For long wavelength light, the fewer number of layers, the worse absorption. But for the ultraviolet region, they all have good absorption. This conclusion is helpful for us to understand the physical and photoelectric properties of two-dimensional antimonene with few layers more comprehensively, and provides a good theoretical basis for the application and research of antimony photoelectric materials and devices.

two-dimensional antimony, electronic structure, optical properties, first principles

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

doi: [10.1360/SSPMA-2019-0098](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0098)