

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2018.01.020

锑烯纳米结构等离激元的第一性原理研究

舒晓琴^{1,2}, 张红^{1,3}

(1. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064; 2. 乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614000;
3. 四川大学高能量密度物理及技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 利用含时密度泛函理论(time-dependent density functional theory (TDDFT)), 研究了锑烯纳米结构表面等离激元的激发特性, 并给出了微扰场沿着扶手椅边界和Z字边界激发时锑烯纳米结构的吸收光谱. 结果表明沿不同的方向激发, 吸收光谱不同. 距锑烯纳米结构表面0.9 Å处的能量共振点的电荷密度分布表明, 在低能共振区, 等离激元共振属于键合二聚体的等离激元模式(BDP).

关键词: 锑烯; 纳米结构; 表面等离激元; 含时密度泛函理论; 吸收光谱

中图分类号: O469 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2018)01-0125-04

Plasmons in antimonene nanostructure: first-principles study

SHU Xiao-Qin^{1,2}, ZHANG Hong^{1,3}

(1. Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China;
2. School of Physics and Electronic Engineering, Leshan Normal University, Leshan 614000, China;
3. Key Laboratory of High Energy Density Physics and Technology of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The excitation characteristics of surface plasmons of the antimonene nanostructure was studied by time-dependent density functional theory (TDDFT). The absorption spectra were given for impulse excitations polarized in the armchair-edge direction (X-axis) and zigzag-edge direction (Y-axis). The edge configuration effects the absorption spectrum. The distribution of induced charge infers the main plasmon resonance modes are the bonding dimer plasmon mode(BDP) in the low-energy resonance region.

Keywords: Antimonene; Nanostructure; Surface plasmon; Time-dependent density functional theory (TDDFT); Absorption spectrum

1 引言

自2004年发现石墨烯^[1]后, 研究人员主要集中在研究IV碳族原子级厚度二维晶体材料, 如石墨烯^[2]、硅烯^[3]和锗烯^[4]等. 它们展现出卓越的性能, 被广泛应用于信息、能源器件. 然而, 这些碳族二维

晶体也暴露了严重的弱点——零带隙, 这严重影响了它们在电子、光电子器件中的应用. 此外, 硫化物如MoS₂, MoSe₂, WS₂和WSe₂^[5]以及几层厚度的黑磷^[6]二维晶体, 其带隙小于2.0 eV, 而氮化硼^[7]带隙则高达6.0 eV. 显然, 二维半导体的带隙、响应光谱波段存在严重缺失, 影响了相应器件的发展.

收稿日期: 2016-05-27

基金项目: 国家自然科学基金(11474207, 11374217); 乐山市科学技术局重点研究项目(16GZD040)

作者简介: 舒晓琴(1980-), 女, 四川眉山人, 讲师, 博士研究生, 主要研究方向为表面等离激元. E-mail: shuxiaoqinlady@163.com

通讯作者: 张红. E-mail: hongzhang@scu.edu.cn

2015 年南京理工大学纳米光电材料研究所曾海波课题组报道设计出了具有高稳定性、宽带隙的新型二维单元素半导体——单层砷烯(Arsenene)和锑烯(Antimonene)^[8]。首先,这两类二维材料的稳定性非常引人注目。一方面,所选取的母体晶体结构是它们最稳定的构型,其层间作用力仅与六方氮化硼接近。另一方面,砷烯和锑烯中每个原子遵循八电子配位,自我调整形成了高稳定的波浪状二维结构,相应的声子谱完全没有虚频。因此,实验上很可能通过机械剥离、液相剥离、气相生长等制备这两类材料。其次,这两类二维材料展现了具有重要应用前景的电子结构转变。砷和锑的层状块材是典型的半金属,而第一性原理计算结果显示,当减薄到一个原子厚度后,它们转变成了间接带隙半导体,带隙值分别为 2.49 和 2.28 eV,正好对应于蓝光光谱范围。此外,加载微小的双轴应变,就可实现从间接到直接带隙的转变,以及带隙大小的调控。这些电子结构特征表明,砷烯和锑烯在蓝光探测器、LED、激光器方面具有应用潜力,甚至可用于柔性透明力-电、力-光传感器。该工作设计的砷烯、锑烯,及近两年发展迅猛的磷烯^[9],共同掀起氮族二维半导体实验和理论研究的热潮。

对于半金属锑烯的研究引起了国内外学者的浓厚兴趣^[10-13],锑烯纳米结构引起了我们的极大兴趣,我们首次研究了锑烯纳米结构的线性光学性质,以及在低能区对应能量共振点的诱导电荷密度分布。

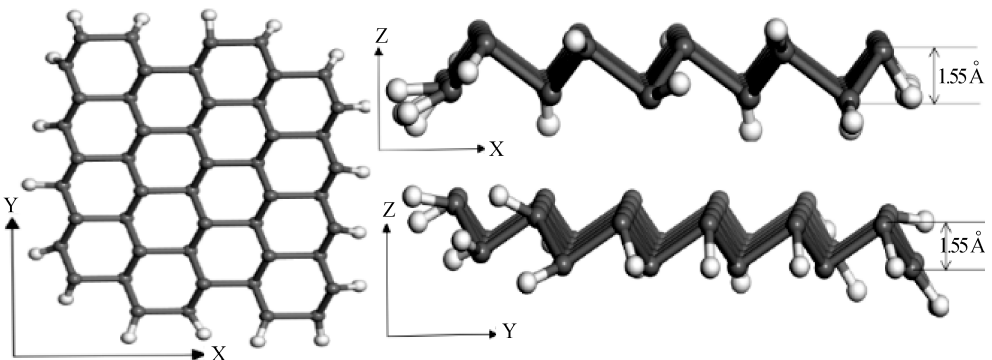


图 1 锑烯纳米结构示意图,左图为俯视图,右图为侧视图

Fig. 1 The schematic diagram of antimonene nanostructure. Left: the top view of antimonene nanostructure. Right: the side view of antimonene nanostructure. Big balls: antimony atoms; small balls: hydrogen atoms

从图 2 可以看出,外场脉冲沿扶手椅(X 轴)方向激发时,其吸收峰的强度比沿 Z 字方向激发时强。吸收峰的峰位也不相同。当外场脉冲沿 X 轴

2 计算方法与细节

采用含时密度泛函理论计算锑烯纳米结构的吸收光谱,采用 OCTOPUS 软件^[14]实现、完成的。用模守恒赝势描述原子^[15]。交换关联势采用的都是局域密度近似来计算基态和激发态^[16]。模拟时在每个原子上构建一个球,球的半径为 8 Å,模拟空间为每个原子周围空间的并集。在模拟盒子内使用间距为 0.03 Å 的均匀格点。使用含时密度泛函理论来计算体系的光吸收谱时,采用在外场激发下含时演化波函数方法。在基态算完成之后,得到占据态,再通过外加脉冲电场 $E(t) = E_{\text{kick}}\delta(t)$ 对体系进行微扰。时间演化步长 0.00197 fs,电子波函数的演化总时间为 11.844 fs。锑烯纳米结构边界处锑原子的悬挂键用氢原子进行饱和。采用笛卡尔直角坐标系。锑烯纳米结构位于 XY 平面内,如图 1 所示。对于矩形锑烯纳米结构,其扶手椅边界平行于 X 坐标轴,Z 字型边界垂直于 X 坐标轴。

3 结果与讨论

图 1 给出了锑烯的结构示意图,在此纳米结构中有 48 个锑原子,其边界钝化作用的氢原子有 18 个,一种有 66 个原子,其纳米结构的线度是 2 nm。根据文献[8],单层锑烯的晶格常数是 3.94 Å,层内间距 1.55 Å,对角线长 4.55 Å,键角 91.31°,键长 2.76 Å。外加微扰脉冲分别从 X 轴和 Y 轴激发,我们可以看到其吸收光谱是不同的。

方向激发的时候,吸收峰主要集中在 0.8, 1.72, 5.12, 5.60, 6.49, 7.15 eV;当外场脉冲沿 Y 轴方向激发的时候,吸收峰主要集中在 1.29, 2.19,

4.70, 6.11, 6.70, 7.06 eV. 这表明对于锑烯纳米结构, 边界的构型对吸收光谱有影响. 此结果与我们之前对掺氮石墨烯纳米结构^[2]的研究结果是一致的. 而且这些能量共振点集中在可见光和紫外区域. 对于可见光和紫外半导体器件, 传感器的研究铺平了道路.

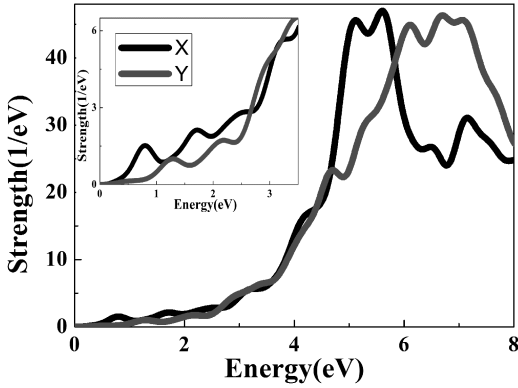


图 2 锑烯纳米结构的吸收光谱图. 黑色线表示从 X 方向激发, 红色线表示从 Y 方向激发. 插图是低于 3.5 eV 的放大图

Fig. 2 The optical absorption spectra of the antimonene nanostructure with an impulse excitation polarized in the X-axis (solid line) and Y-axis (dotted line) directions

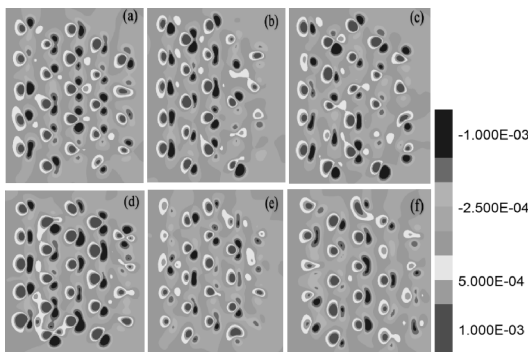


图 3 当激发脉冲沿 X 轴方向激发时, 锑烯纳米结构(如图 1 所示)在能量共振点 0.8 eV (a), 1.72 eV (b), 5.12 eV (c), 5.60 eV (d), 6.49 eV (e), 7.15 eV (f) 的诱导电荷密度图

Fig. 3 Fourier-transform of the induced charge density of antimonene nanostructure shown in figure 1 along the armchair-edge (X axis) at energy resonance points of (a) 0.8, (b) 1.72, (c) 5.12, (d) 5.60, (e) 6.49 and (f) 7.15 eV, respectively

图 3 给出了当激发脉冲沿 X 轴方向激发时, 如图 1 所示的锑烯纳米结构在能量共振点 0.8 eV (a), 1.72 eV (b), 5.12 eV (c), 5.60 eV (d), 6.49 eV (e), 7.15 eV (f) 的诱导电荷密度图. 此电荷密

度平面位于最上层锑原子上方 0.9 Å 的平面内. 从图中可以看出, 电子(红色)和空穴(蓝色)的分布在锑原子的周围, 没有形成电荷转移等离激元模式 (charge transfer plasmon (CTP) mode), 而是键合二聚体的等离激元模式 (bonding dimer plasmon (BDP) mode). 当外场沿 X 方向激发时, 电子和空穴也沿 X 方向分布, 这也与我们之前的研究结果一致^[2]. 锑的层状块材是典型的半金属, 当减薄到一个原子厚度后, 它们转变成了间接带隙半导体, 带隙值为 2.28 eV, 正好对应于蓝光光谱范围. 这对于高开/关比率的晶体管, 在蓝色或紫外线下工作的光电设备, 和基于新的二维晶体的机械传感器的研究提供了理论依据.

4 结 论

采用第一性原理——含时密度泛函理论计算了锑烯纳米结构的可见和紫外的等离激元特性, 我们发现:

(1) 锑烯纳米结构的光响应特性依赖于其边界的构型, 而且当外场脉冲沿 X 轴激发时, 其光谱强度比沿 Y 轴激发时强;

(2) 通过分析诱导电荷密度分布情况可以看出锑烯纳米结构的等离激元属于键合二聚体的等离激元模式 (bonding dimer plasmon (BDP) mode).

我们的研究对于高开/关比率的晶体管, 在蓝色或紫外线下工作的光电设备, 和基于新的二维晶体的机械传感器的研究提供了理论依据.

参考文献:

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozow S V, *et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films [J]. *Science*, 2004, 306: 666.
- [2] Shu X Q, Zhang H, Cheng X L, *et al.* Tunable plasmons in few-layer nitrogen-doped graphene nanostructures; a time-dependent density functional theory study [J]. *Phys Rev B*, 2016, 93: 195424.
- [3] Wang Y. Resonant spin and valley polarization in ferromagnetic silicene quantum well [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 032105.
- [4] Álvarez-Rodríguez L, Cabeza J A, García-Álvarez P, *et al.* The transition-metal chemistry of amidinatosilylenes, -germylenes and -stannylenes [J]. *Coordination Chem Rev*, 2015, 300: 1.
- [5] Coehoorn R, Haas C. Electronic structure of MoSe₂, MoS₂, and WSe₂. II. The nature of the optical band

- gaps [J]. *Phys Rev B*, 1987, 35: 6203.
- [6] Tran V, Soklaski R, Liang Y, *et al.* Layer-controlled band gap and anisotropic excitons in few-layer black phosphorus [J]. *Phys Rev B*, 2014, 89: 235319.
- [7] Singh R S, Tay R Y, Chow W L, *et al.* Band gap effects of hexagonal boron nitride using oxygen plasma [J]. *Appl Phys Lett*, 2014, 104: 163101.
- [8] Zhang S L, Yan Z, Li Y F, *et al.* Atomically thin arsenene and antimonene: semimetal-semiconductor and indirect-direct band-gap transitions [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1.
- [9] Lin J H, Zhang H, Cheng X L. First-principle study on the optical response of phosphorene [J]. *Front Phys*, 2015, 10: 107301.
- [10] Gupta S K, Sonvane Y, Wang G, *et al.* Size and edge roughness effects on thermal conductivity of pristine antimonene allotropes [J]. *Chem Phys Lett*, 2015, 641: 169.
- [11] Zhao M W, Zhang X M, Li L Y. Strain-driven band inversion and topological aspects in antimonene [J]. *Sci Rep*, 2015, 5: 16108.
- [12] Wang Y L, Ding Y. Electronic structure and carrier mobilities of arsenene and antimonene nanoribbons: a first-principle study [J]. *Nanoscale Res Lett*, 2015, 10: 254.
- [13] Üzengi A O, Ongun Ö V, Ciraci S. Single-layer crystalline phases of antimony: antimonenes [J]. *Phys Rev B*, 2015, 91: 235446.
- [14] Marques M A L, Castro A, Bertsch G F, *et al.* Octopus: a first-principles tool for excited electron-ion dynamics [J]. *Comput Phys Commun*, 2003, 151: 60.
- [15] Troullier N, Martins J L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations [J]. *Phys Rev B*, 1991, 43: 1993.
- [16] Ceperley D M, Alder B J. Ground state of the electron gas by a stochastic method [J]. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 566.