

密级: _



中国科学院大学
University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文

低维非线性光学材料、半导体和拓扑绝缘体的设计及性能研究

作者姓名: 刘鹏飞

指导教师: 吴立明 研究员 博士生导师

中国科学院福建物质结构研究所

学位类别: 工学博士

学科专业: 材料物理与化学

研 究 所: 中国科学院福建物质结构研究所

2017 年 5 月

Design and Property Studies on Low dimensional
Materials in Non-linear Optical Crystals,
Semiconductors, and Topological Insulators

By
Peng-Fei Liu

A Dissertation Submitted to
The University of Chinese Academy of Sciences
In partial fulfillment of the requirement
For the degree of
Doctor of Materials Physics and Chemistry

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences

May, 2017

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其它人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明。

签名：_____

日期：_____

关于论文使用授权的说明

本人完全了解中国科学院福建物质结构研究所有关保留、使用学位论文的规定，即：中国科学院福建物质结构研究所有权保留送交论文的复印件，允许论文被查阅和借阅；中国科学院福建物质结构研究所可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其它复制手段保存论文。

（保密的论文在解密后应遵守此规定）

签名：_____

导师签名：_____

日期：_____

致 谢

在论文完成之时，首先非常感谢我的导师——**吴立明**研究员。从论文的选题、开题、工作的开展、数据分析以及论文的撰写离不开恩师的严格要求和悉心指导。在课题组攻读博士期间，吴老师认真严谨求实的科研态度、勇攀高峰的奋斗精神以及广博深厚的学识深深的影响了我，给我留下了深刻的印象，这必使我终身受益。至此，向**吴立明**老师献上诚挚的感谢！

本论文还得到了**陈玲**研究员老师在学术上的精心指导。其耐心的解答、专业的分析、中肯的意见让我在科研道路上收获良多。在此，向**陈玲**老师表示最诚挚的感谢！

感谢五年硕博科研生涯中给我帮助的**周柳江**师兄和**黎艳艳**师姐，两位把我领入了计算材料和固相合成实验的研究领域；感谢**林华**师兄和**陈红**师姐这几年在生活、学习、科研等方面的帮助；衷心感谢福州大学**章永凡**老师在理论计算上的指导与帮助。

感谢本组**石永芳**、**林紫雄**、**黄一枝**、**赵华俊**、**淮文娟**、**皇甫尚雄**、**段瑞焕**、**何粟华**、**王金秋**、**张莉君**、**陈燕春**、**郑宇君**、**余橘颂**等人在学习和生活等方面给予的帮助。同时，还要感谢研究生部（**钟玲**、**陈小波**、**韩美娟**等）以及测试中心（**任清**、**周丽花**等老师）给予的帮助。

感谢小木虫、计算 QQ 群、科学网、知乎网。

感谢物构所超算中心以及化学楼 509 的服务器。

此外，还要感谢我的家人、朋友以及所有默默陪伴和支持我的人！

刘鹏飞

2017 年 5 月于福州

摘 要

低维材料，拥有与三维块体材料完全迥异的性质，在信息、能源、光催化、生物医学等多个领域有着非常广泛且重要的应用，成为当今世界研究的热点。而拥有中等合适的直接带隙和比较高的载流子迁移率的二维半导体材料，因其适合于未来高性能电子器件与光电器件而成为纳米科学的研究热点。此外二维拓扑绝缘体是一种近年来发现的具有新颖量子特性的功能物质，因其可能用于无能量散失的电子器件，成为近几年来物理学重要研究前沿之一。其中能实现光波频率转换的二阶红外非线性光学功能晶体，由于其本征特性在光通讯、激光医疗、分子光谱学、军事等方面有着非常重要且广泛的应用。在前人研究的基础之上，本论文的主要做了以下三点工作：1. 采用第一性原理方法和粒子群搜索算法，我们设计了一种二维半导体材料，并详细研究了其电子结构和载流子迁移率。2. 利用密度泛函理论和基元组装的思路，我们预测了两类新颖的二维拓扑绝缘体，并详细研究了它们非平庸的拓扑性质。3. 基于分子结构裁剪的思想，利用高温固相方法，在已知的红外二阶非线性光学功能晶体材料 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 的基础上，成功获得了一类同构的零维晶体： $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ ， $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ ，并用密度泛函理论阐述了结构与光学响应之间的关系；。

具体工作概括如下：

1. 在第一性原理计算的基础之上，我们发现了一类新颖的类石墨烯二维材料 Mg_3N_2 。通过分子动力学模拟，证实该材料具有极强的稳定性，其分解温度为 2000 K ~ 2500 K。另外该化合物具有合适直接带隙(1.86 eV)，和已知的二维 MoS_2 的带隙相近。由形变势理论计算可知，它二维本征结构的载流子迁移率为 $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，优于传统 MoS_2 ($50 \sim 220 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 的载流子迁移率与多层的 Phosphorene 的载流子迁移率相当。由 Mg_3N_2 单层卷成的扶手型和摇椅型纳米管都是直接带隙半导体，当其纳米管的半径大于 10 Å 时，能隙趋近于定值。这些研究表明我们提出的 Mg_3N_2 二维半导体可以用于下一代高性能场效应晶体管。

2. 我们在基元组装的方法结合第一性原理计算基础之上，成功提出了一种全新的由四元环和六元环构成的二维 MoS_2 结构。该结构具有六方对称性，俯视图与 graphenylene 相似，因此简称为 g- MoS_2 。详细的能带计算表明表明该化合物呈现半金属特性，进一步的拓扑 Z_2 指数和拓扑边缘态计算证实 g- MoS_2 是本征的拓扑绝缘

体, 其非平凡的拓扑带隙为 109 meV, 超过了已经报道的 1T'-MoS₂ (80 meV) 和 so-MoS₂ (25 meV) 的带隙, 这么大的带隙足以保证该拓扑绝缘体在室温条件下实现应用。计算结果还进一步表明, 这种材料内在的拓扑特性来源于金属 *d-d* 能带反转, 可以在一定范围施加晶格应变 (压缩 4% 到拉伸 3%) 并保持其拓扑特性不变。

3. 我们在密度泛函理论的基础之上成功的预言在层状 MN₂ (M=Mo, W) 材料中也存在拓扑绝缘体。该二维材料是由四元环和六元环构成, 与前面报道的 g-MoS₂ 结构相似。计算表明本征的二维 MN₂ 是不稳定的, 通过表面钝化(氢化)处理, 可以获得非常稳定的本征二维拓扑绝缘体 MN₂H₂, 其带隙为 70 ~ 124 meV, 超过了室温。其非凡的拓扑性质由拓扑 Z₂ 指数和边缘态计算进一步证实。此外, 该晶态材料在应变下可以实现拓扑相转变。

4. 从已有的晶体结构(NaBa₄Ge₃Si₁₀Cl)出发, 通过分子结构裁剪策略, 定向合成了一系列新颖的硫卤化合物(Ba₄Ge₃S₉Cl₂, Ba₄Si₃Se₉Cl₂ 和 Ba₄Ge₃Se₉Cl₂)。在保持原有晶体骨架结构[Ge₃S₉]⁶⁻不变的基础上, 我们去除了原有晶体(NaBa₄Ge₃Si₁₀Cl)中的间隙阳离子(Na⁺), 为了保持电荷的平衡, 部分的间隙阴离子(S²⁻), 替换成了其他阴离子(Cl⁻), 从而通过分子结构裁剪得到 Ba₄Ge₃S₉Cl₂, Ba₄Si₃Se₉Cl₂ 和 Ba₄Ge₃Se₉Cl₂ 三个空间群不变的零维晶体。值得注意的是, 在 2.05 μm 激光波长下, 化合物 Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 在 46 ~ 74 μm 颗粒度范围的二阶非线性光学响应大约是同颗粒度同等测试条件下商用晶体 AgGaS₂ 的 2.4 倍。在第一性原理计算的基础之上, 我们比较系统地详细地分析了非线性光学晶体 Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 的电子结构, 线性及非线性光学系数与结构之间的关系。计算结果表明, Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 是一种非直接的半导体材料, 其能隙值为 2.55 eV, 其二阶非线性光学响应主要来源于电子从 S-3p 轨道到 S-3p, Ge-4s, Ge-4p, Ba-5d 反键轨道的跃迁。这种有效的分子结构裁剪策略为性能导向的功能材料的调控及合成设计提供了全新的方向和思路。

最后, 我们基于前面的相关研究在第七章中对博士阶段的工作进行了总结和展望。尽管通过实验的手段或第一性原理的方法我们设计一系列的材料, 并对其潜在的性质进行了测试或理论的研究, 然而我们的研究还存在一定的瑕疵, 如二阶非线性光学性质的测试数据仅仅是基于粉末的结果, 密度泛函预测的构型也仅仅是理论预测并没有相关实验报道, 这些都有待于进一步的提高。其次, 本论文中设计并得到研究的材料仅仅涉及了光学和拓扑学, 今后的工作将会涉及到更加广泛的学科。

另外，我们主要的理论研究手段还仅仅局限于微观尺度的描述，其主要方法是密度泛函理论，利用的软件也很有限，今后的研究过程中我们将会利用更多的方法和更大尺度的模拟来研究功能材料的物性。

关键词：密度泛函理论，二维材料，纳米管，拓扑绝缘体，非线性光学

ABSTRACT

Low-dimensional materials, which have been widely applied in the information, energy, photocatalysis, biomedical and other fields due to their unparalleled electronic properties, become a hot spot of research in the contemporary era. The ideal two-dimensional semiconductor materials, which are expected to own moderate direct band gaps, reasonably high carrier mobility, as well as outstanding stability, are suitable for future high-performance electronic devices and photoelectric device and have become the focus in the nano science. Two-dimensional topological insulators, a novel kind of quantum materials, become one of the important research frontiers of physics in recent years due to their promising applications in dissipationless electronic devices. In addition, nonlinear optical crystals, which could realize the second-order infrared light wave frequency conversion function, have been regarded as promising candidate for applications in optical communication, laser medical treatment, molecular spectroscopy, military, etc.

On the basis of previous studies, the main work of this paper does the following three points. **1.** Based on first principles method and particle swarm algorithm, we design a two-dimensional semiconductor and analyze the electronic structure and carrier mobility. **2.** By using density functional theory, we predicted two kinds of novel two-dimensional topological insulators and studied their nontrivial topological properties in detail. **3.** Three novel zero-dimensional quaternary chalcogenides, $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ and $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$, which crystallize in the polar noncentrosymmetric space group $P6_3$ (no. 173), have been rationally synthesized by a tailored approach on the basis of the known $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ crystal. Density functional theory helped to gain insight into the origin of the nonlinear optical response.

The main results are summarized as follows:

1. Based on density functional calculations and global particle-swarm optimization method, a novel Mg_3N_2 monolayer (g- Mg_3N_2) with hexagonal lattice was firstly predicted, displaying an intrinsic direct band gap of 1.86 eV, close to that (1.90 eV) of MoS_2 monolayer. In the infinite planar geometry, each N atom adopts sp^2 hybridization with three Mg atoms and each Mg atom as a 2-fold coordinated “bridges” enables the stable bonding with two N atoms. Such a g- Mg_3N_2 sheet is not only dynamically stable,

but also can withstand temperatures up to 2000 K. Importantly, the intrinsic acoustic-phonon-limited carrier mobility of g-Mg₃N₂ sheet can reach $\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for electron and $\sim 433 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ for hole under the ambient condition, higher than that ($60 \sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) of MoS₂ and comparable to that ($\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) of few-layer phosphorene. In particular, the derivative nanotubes have direct band gaps, independent of the chirality and radius. The versatility of g-Mg₃N₂ and its derivatives is expected to possess the broad applications in FET devices.

2. MoS₂, one of transition metal dichalcogenides (TMDs), has caused a lot of attentions for its excellent semiconductor characteristics and potential applications. Here, based on the density functional theory methods, we predict a novel 2D QSH insulator in the porous allotrope of monolayer MoS₂ (g-MoS₂), consisting of MoS₂ square and hexagon. The g-MoS₂ has a nontrivial gap as large as 109 meV, comparable with previous reported 1T'-MoS₂ (80 meV), so-MoS₂ (25 meV). We demonstrate that the origin of 2D QSH effect in g-MoS₂ originates from the pure *d-d* band inversion, different from conventional band inversion between *s-p*, *p-p* or *d-p* orbitals. Such new polymorph greatly enriches the TMDs family and its stabilities are confirmed by phonon spectrum analysis. In particular, porous structure also endows it potential application in efficient gas separation and energy storage.

3. Based on first-principles calculations, we predict the existence of the quantum spin Hall (QSH) effect in hydrogenated transition-metal nitrides MN₂H₂ (M = Mo, W), showing high structural stability. MN₂H₂ monolayers are identified to be intrinsic topological insulators (TIs) with protected Dirac type topological helical edge states and show robust topological feature against the large stretching strain. Besides, sizeable intrinsic nontrivial band gaps (70~124 meV) ensure the QSH effect in MN₂H₂ at room temperature. The pure *d-d* bands inversion was revealed. More interestingly, the topological phase transition between a QSH phase and a topological semimetallic phase can be induced by applying in-plane strain.

4. Three novel zero-dimensional quaternary chalcogenides, Ba₄Ge₃S₉Cl₂, Ba₄Si₃S₉Cl₂ and Ba₄Ge₃Se₉Cl₂, have been rationally synthesized by a tailored approach on the basis of unique [M₃Q₉]⁶⁻ (M=Ge, Q=S; M=Ge/Si, Q=Se) units. They crystallize in the polar noncentrosymmetric space group *P6₃* (No.173). Each fundamental [M₃Q₉]⁶⁻ building ring, which is constructed by three Q-corner sharing MQ₄ tetrahedra, is stacked

through the 6_3 screw axis. Remarkably, compound $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ exhibits strong powder second harmonic generation (SHG) response that is 2.4 times that of the benchmark AgGaS_2 at a laser radiation of $2.05\text{ }\mu\text{m}$ in the same particle size range of $46\text{--}74\text{ }\mu\text{m}$. Furthermore, the theoretical studies based on the density functional theory help to reveal the insights of SHG origin.

Based on the previous research, the last part in chapter 7 of this doctoral dissertation is the summary and outlook. Although we design a series of materials and has studied on the physical properties through the experiment or first principles method, our researches on second order nonlinear optical properties is only based on the powder results and the configurations predicted by density functional theory are only theoretical models which have not experimentally observed. Secondly, this doctoral dissertation only concerns with low materials in non-linear optics, semiconductors, and topological Insulators. More properties of materials should be involved in the future works. In addition, we will use more methods and larger scale simulations to study the physical properties of functional materials in the process of the future research.

Key Words: density functional theory, two-dimensional materials, nanotubes, topological insulators, nonlinear optics

第一章 前言

新材料与人类的生产生活息息相关，从古代的铜器、铁器到现代的复合材料，大大影响了人类的生活方式。尤其是 1970 年代之后，半导体硅基材料的成功制备，引起现代信息技术产业的崛起，导致了计算机科技革命。^[1,2]另外先进材料的探索与生产，也可以加剧新兴行业，同时应对能源的挑战，利于国家安全，为人类造福。当代，技术变革和经济发展也变得越来越依赖于新材料的发展。^[3]所以，加速先进材料的发现和发展是至关重要。

与传统的三维体材料不同，低维材料是指维度低于 3 的材料，^[4]但也包括一些由低维结构单元构建的晶体材料，如非线性光学晶体、^[5]热电材料、^[6]拓扑绝缘体^[7]和超导材料等。^[8]低维材料通常又可细分为零维（三维空间都处于纳米尺度）、一维（有两维空间处于纳米尺度）、二维（有一维空间处于纳米尺度）纳米材料。因其量子尺寸效应往往表现出很多奇特的物理特性，如纳米材料的表面效应、体积效应、小尺寸效应、量子限域效应和宏观量子隧道效应等，^[9]这些特性使得低维材料在高性能器件方面在未来有着无与伦比的前景。另外对低维半导体材料来说，局部场强效应对其光电响应会有着直接的影响。^[10]

非线性光学晶体是一类有广泛用途的功能材料。^[11]Franken 等人用红宝石激光束通过石英晶体，首次观察到了倍频效应，揭开了非线性光学研究史的篇章。^[12]在以后的研究中，相继发现的光参量振荡、^[13]差频、^[14]光参量放大^[15]和和频^[16]等与传统线性光学响应不同的二阶非线性光学响应现象强有力地推动了非线性光学材料的发展。非线性光学晶体材料的主要功能是倍频，在激光合频、差频、多次倍频、参量放大和振荡等方面也有广泛的应用。^[17]开发研究新颖的中远红外^[18]与深紫外区域^[19]的二阶非线性光学功能晶体，在当前是研究的难点与重点。而对这些新颖非线性光学晶体的理论研究，探究非线性响应背后的本质，可以对实验工作进行理论指导，显示巨大的科学价值。

本论文主要利用密度泛函理论设计了一种二维半导体材料和两种二维拓扑绝缘体，基于第一性原理和高温固相实验方法设计一类低维二阶非线性光学功能晶体。

1.1 低维材料的发展

低维材料，是指维数比 3 小的材料，^[4]具体的来说是指二维、一维、零维材料以及一些包含低维构筑结构单元的功能晶体。对于二维、一维、零维材料来说一般是指二维的纳米薄膜、二维单层材料、一维的纳米带、一维的纳米管、一维的纳米线、零维的纳米颗粒、零维的富勒烯以及零维的量子点等。而对于包含低维构筑结构单元的功能材料，往往是三维的体相材料，但是由于其结构中含有各种低维构筑结构单元，所以通常也可以称为低维材料。本文中涉及的低维构筑单元包括零维簇、一维阴离子链与二维阴离子平面，在晶体材料中比较常见。^[10]本论文我们主要对二维层状材料和含有零维阴离子基团的非线性光学晶体做简单介绍。

1.1.1 二维材料

自从 2004 年实验上成功剥离单层石墨烯以来，^[20]二维材料因其不同于三维块状材料的性质而备受关注，成为近年来兴起的一类新材料。^[21]单层的石墨烯，天然的六重对称性保护促使其形成本征的无带隙的狄拉克锥，这成为当代物理的热点。^[22]然而本征的无带隙特征限制了它在半导体器件中可能的进一步的发展。除了石墨烯以外，准原子层的非绝对平面的二维过渡金属硫化物半导体，^[23]拥有较多的优点，如合适的直接带隙、超高的稳定性和较高的载流子迁移率，而受到科学家的青睐。^[24]近来新发现的磷烯一族材料，拥有比单层二硫化钼高的载流子迁移率，而且是直接带隙半导体，其直接带隙的特征不会随着层的厚度而变化。^[25-29]这些材料极大地促进了二维材料科学的研究。

1.1.1.1 石墨烯(graphene)

石墨烯，^[20-22]天然存在，经过剥离可以形成绝对的二维结晶碳的同素异形体，在单层平面内碳原子彼此间以 sp^2 键合的方式紧密堆积，形成蜂窝点阵（六边形）的构型，因此它也被认为是一个无限大的芳族分子（平面的多环芳烃的极限情况）（图 1.1）。石墨烯是一系列知名碳材料的基本构筑单元，如三维石墨、零维的富勒烯、一维的碳纳米管与纳米带。研究表明单层石墨烯的厚度大约为 0.335 nm，由于制备方式的不同，从而在垂直方向存在不同的起伏，通常的高度大约 1 nm 左右。

目前世上已经知道石墨烯是的最坚硬的单层纳米材料，它具有优异的电子传导性能(常温下其电子迁移率超过 $15000 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, ^[22]电阻仅仅为 $10^{-6} \Omega\cdot\text{cm}$)，是目前最有潜力替代硅成为超微型晶体管的材料，从而大大提高计算机处理器的运行速度。另外由于石墨烯独特的电子与力学性能，如量子霍尔效应，高的热导系数(达 $5300 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)，大的比表面积，高的力学强度等，使它在广泛领域都有潜在的应用价值。^[21]

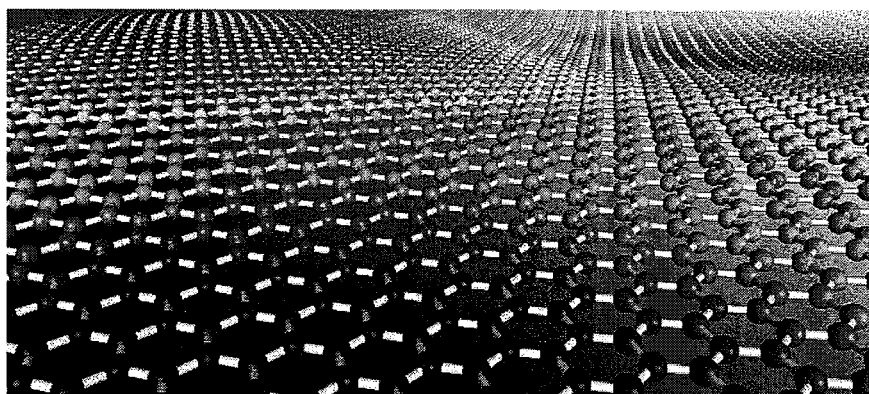


图 1.1. graphene 的结构图^[20-22]

1.1.1.2 硼烯(borophene)

褶皱的硼烯是在 2015 年美国阿贡国家实验室、南开大学、美国西北大学和纽约州立大学石溪分校等研究单位合作在银的表面生长出来。^[30]新获得的单层硼烯具有非常罕见的“负泊松比”现象，^[31]同时其天然的褶皱现象赋予了它电导的各向异性。与此同时，有研究表明单层硼烯在某个方向的具有的强度比石墨烯还大。另外，采用不同的衬底生长出来的硼烯具有不同的几何构型。这些优越的性质，使得硼烯应用范围更加的广阔。^[32]

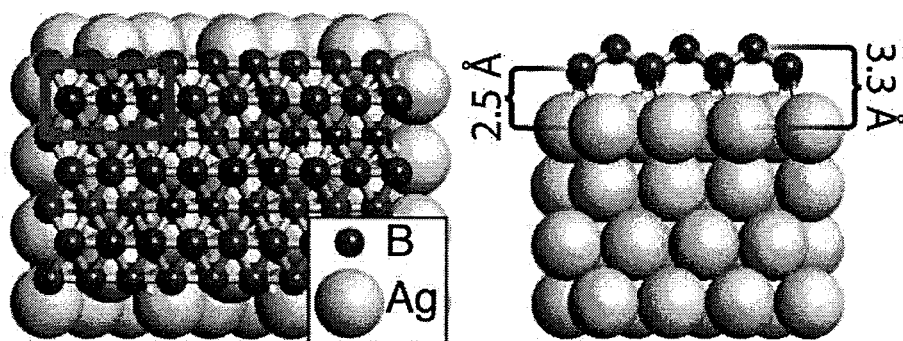


图 1.2. 低能的硼单层平面的顶视图^[30]

1.1.1.3 氮化硼(*h*-BN)

二维 BN 由相互交替的 B 与 N 原子构成, 其中 B 与 N 原子之间以 sp^2 杂化成键的方式形成类石墨烯的蜂窝状平面结构, 键长为 1.45 Å, 而层间以范德华力结合, 层间距为 3.3 Å。^[33]与石墨的 AA' 的堆积方式不同的是, 六方氮化硼相邻层间的氮原子与硼原子以 ABABAB..... 的方式沿 C 轴排列。它的电子组成与石墨烯的相同, 又称之为“白石墨”, 但是与石墨烯截然不同是, 六方氮化硼是优良的绝缘体(能隙约 5.9 eV)。与石墨烯纳米材料相同的是, BN 也具有不同结构的材料。*h*-BN 平面最近吸引了大量的关注, 这不仅仅是因为石墨烯技术的流行, 更是由于其优异的化学稳定性及本征的绝缘性。比如, *h*-BN 平面可以做为一个薄的顶部介电层以来保护石墨烯的电传导, 也可作为石墨烯晶体管的惰性基底层。

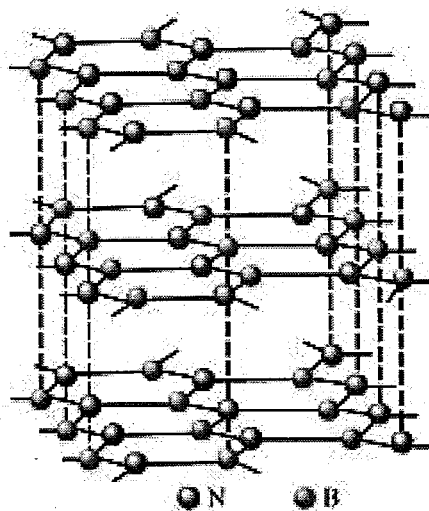


图 1.3. *h*-BN 层的结构

1.1.1.4 碳化硅(silagraphene)

二维的碳化硅又称之为硅碳烯(silagraphene),^[34]所有的 Si 和 C 原子之间都是以 sp^2 杂化成键的方式形成类石墨烯的蜂窝状平面结构, 其中常见的 *h*-SiC 与二维 BN 单层组成方式一样, 为优良的二维半导体材料。几年来大量的理论研究, 预测了一系列的 Si_xC_y 二维材料, 其中比较著名的有 SiC_2 ^[35,36]和 SiC_3 ^[37,38]这两个比例的材料。 SiC_2 有两种类型: *pt*- SiC_2 ^[35]和 *g*- SiC_2 。^[36]在 *pt*- SiC_2 每个 Si 原子与四个碳原子成键形成纯的平面结构, 而由平面结构衍生的纳米管与纳米带都是金属性质, 与手性、

管径、带宽无关，并显示出优异的弹性性质。在 $g\text{-SiC}_2$ 中，C 原子形成周期分布的 4C 区，与 Si 原子 sp^2 杂化成二维平面。理论研究表明平面结构以及其衍生的纳米管都有合适的带隙，接近 1.09 eV，与手性和直径无关。此外，该材料作为给体组成的太阳能电池，其效率可以达到 12~20%，使它具有很强的竞争力。

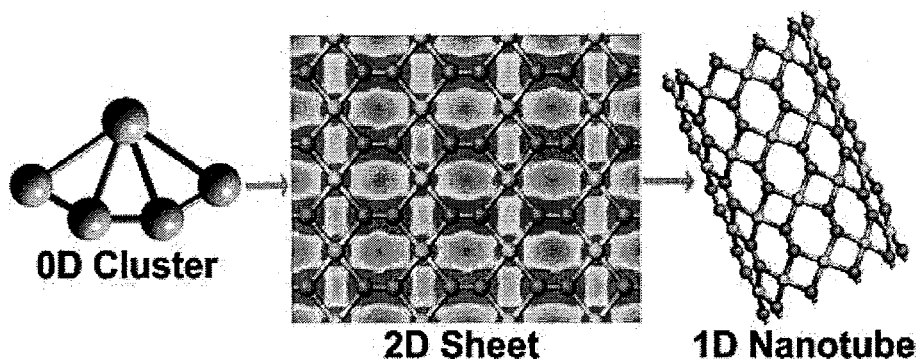


图 1.4. $pt\text{-SiC}_2$ 示意图^[35]

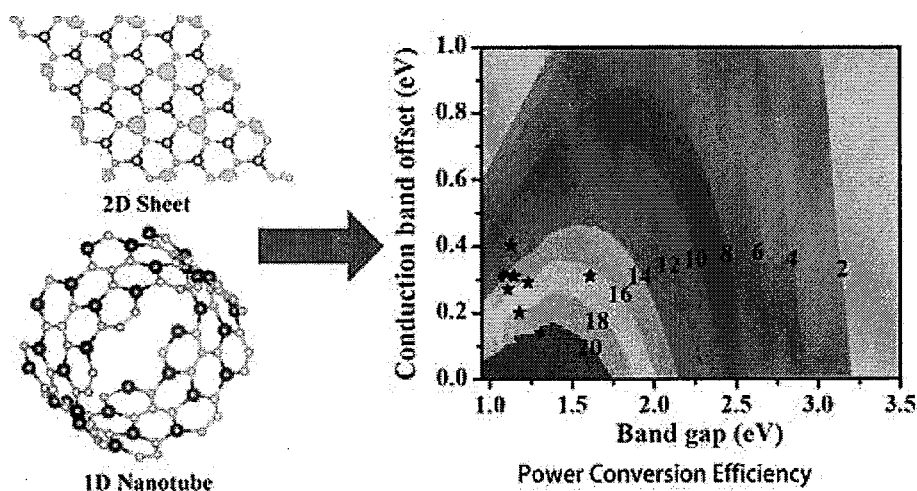


图 1.5. $g\text{-SiC}_2$ 示意图^[36]

1.1.2 准二维层状材料

1.1.2.1 二硫化钼(MoS_2)

二维二硫化钼，^[39,40]因其拥有较高的载流子迁移率和合适的直接带隙这些特性，而成为光学设备中的大放光彩的材料，这些设备包括激光^[41]、光发射器^[42]、光电探测器^[43]和太阳能电池等。^[44]在二硫化钼中单层结构中，一层钼原子像“三明治”那样被两层硫原子夹在中间。二硫化钼本征的载流子迁移速率大约是 $100 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，^[45,46]虽然说远低于晶体硅的载流子迁移速率 ($1400 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)，^[47]但是和其他的材

料比较起来, 如非晶硅和其他超薄半导体, 其迁移速度更好, 有望于未来应用于柔性电子产品。

对于块状 MoS_2 , 是由的二维单层 MoS_2 靠范德瓦耳斯力堆积而成。单层 MoS_2 相对于 MoS_2 块体材料具有不同的性质, 最明显的是由块体间接带隙 1.3 eV 到单层直接带隙 1.9 eV 的变化。2014 年, *Science* 报道 1T'- MoS_2 存在本征的量子霍尔效应, 其本质主要来源于 S-*p* 和 Mo-*d* 的能带反转。^[48,49]2015 年理论预测了一种由四元环和八元环组成的 MoS_2 同构化合物。^[50]理论计算表明, 该化合物有着本征的 Dirac 态, 是一种新的拓扑绝缘体, 并存在金属 *d-d* 能带反转。^[51-53]2016 年利用基元组装的方法结合第一性原理计算提出了一种由四元环和六元环构成的二维拓扑绝缘体 MoS_2 结构。^[54,55]这些化合物大大拓宽了二维 MoS_2 的性能和构型, 为人们进一步理解过渡金属化合物的物理性质提供一种途径。

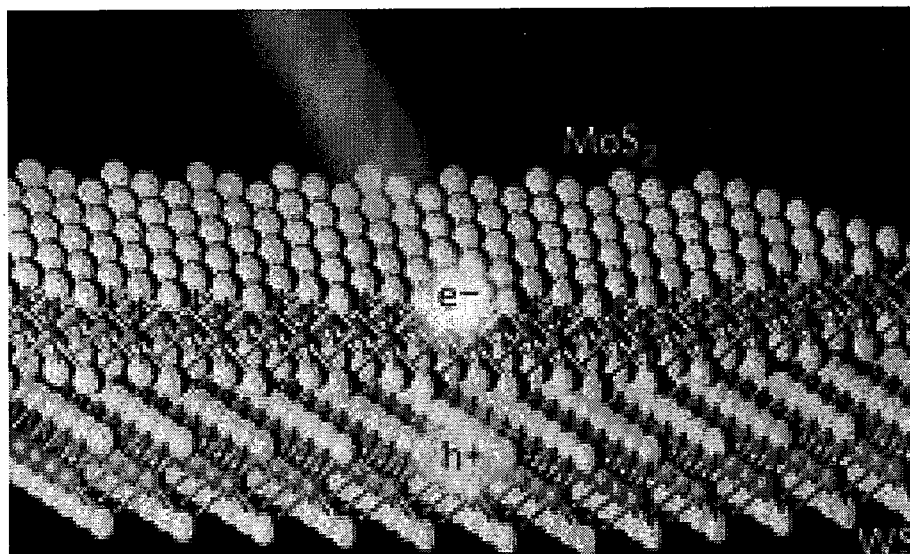


图 1.6. 二硫化钼的示意图^[39,40]

1.1.2.2 过渡金属碳化物/氮化物(MXenes)

二维过渡金属碳化物或碳氮化物, 即 MXenes,^[56]是由美国德雷塞尔大学的 Yury Gogotsi 教授和 Michel W. Barsoum 教授等人在 2011 年合作发现的一种新型二维结构材料。其化学通式可用 $\text{M}_{n+1}\text{X}_n\text{T}_z$ 表示, 其中 M 指过渡族金属 (如 Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Sc 等), X 指 C 或/和 N, n 一般为 1-3, T_z 指表面基团 (如 O^{2-} 、 OH^- 、 F^- 、 NH_3 、 NH_4^+ 等)。目前, MXenes 主要通过 HF 酸或盐酸和氟化物的混合溶液将

MAX 相中结合较弱的 A 位元素（如 Al 原子）抽出而得到。它具有石墨烯高比表面积、高电导率的特点，又具备组分灵活可调，最小纳米层厚可控等优势，已在储能、吸附、传感器、导电填充剂等领域展现出巨大的潜力。^[57-59]

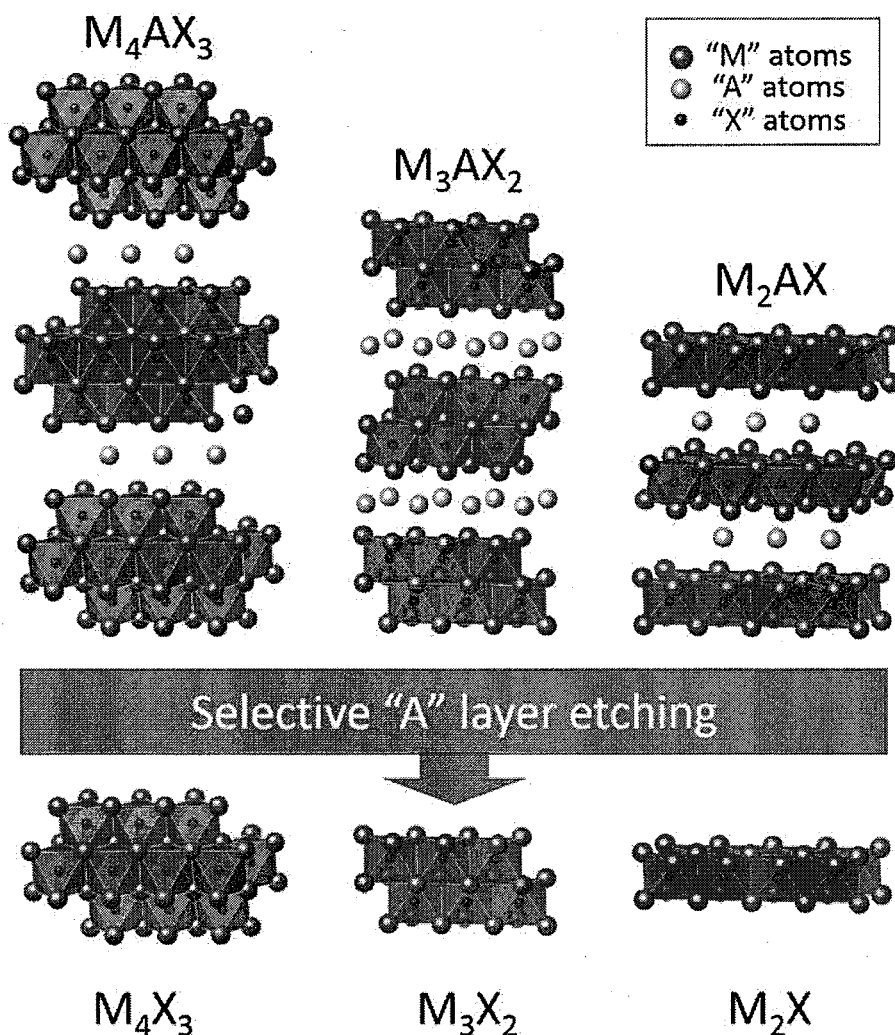


图 1.7. 二维 MXenes 的示意图^[56]

1.1.2.3 层状双氢氧化钙($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 晶体，又称为氢氧钙石，是以层状形式生长的，在不同的基质可以脱落成单层材料。第一原理计算研究表明，这种材料不同于其他层状结构如石墨和过渡金属硫化物，结合单层 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 面内的键主要是离子键，而层间相互作用仍然是弱的色散力。^[60] 不同于 MoS_2 随层数递减时展现间接带隙到直接带隙的转变， $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 一直是直接带隙半导体，不随层数的变化而转变。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 平面杨氏模量和平面剪切模量很低，但它的平面泊松比远大于单层 BN。理论证明，单层和双层

的 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 可以稳定的存在。^[60,61]

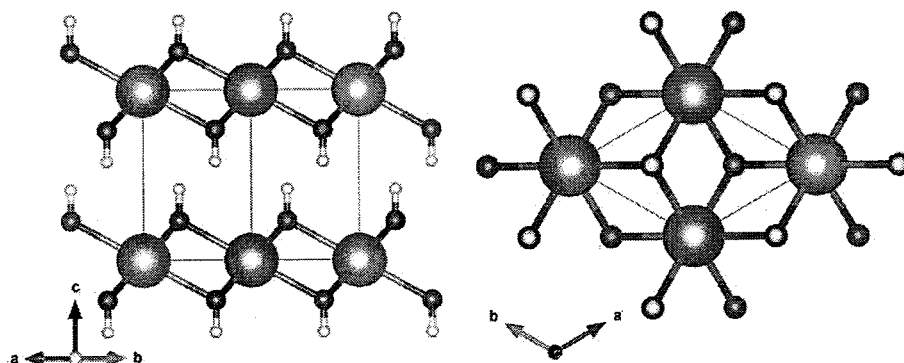


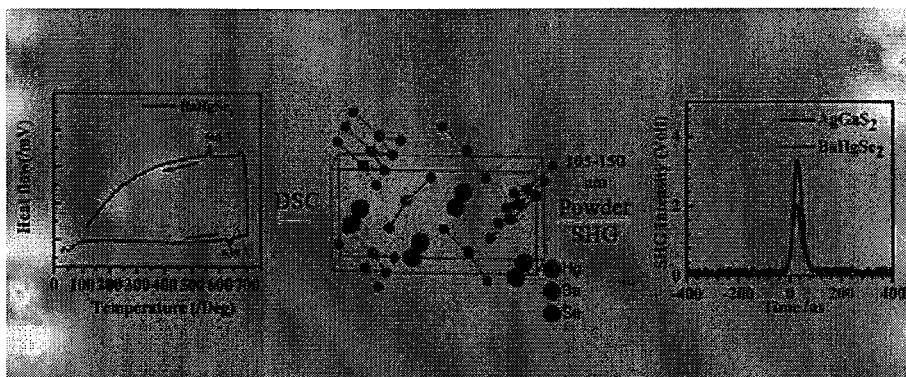
图 1.8. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 示意图^[60,61]

1.1.3 低维阴离子基团

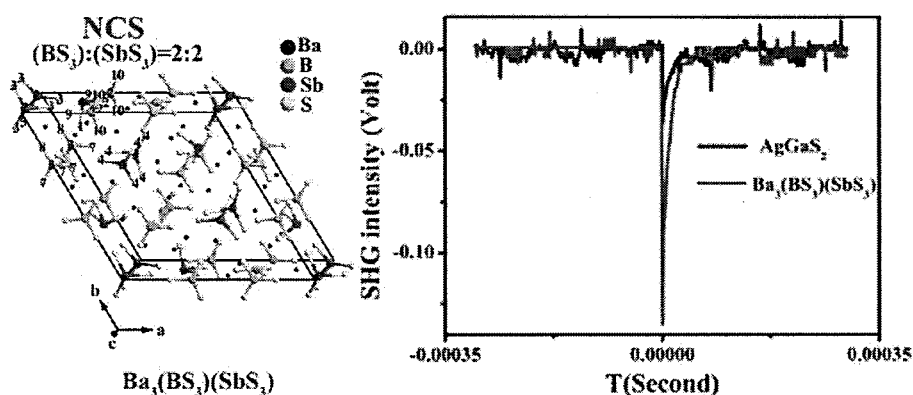
在一些包含低维阴离子构筑单元的非线性光光学功能晶体中，构筑单元往往通过离子键与附近的基团或者金属阳离子结合。这样的离子键结合方式，会形成大量的悬键作用，并将会在电子结构中引入大量的非键成分。一般来讲，非键成分居于费米能级附近，这个区域往往是功能材料性能的来源区域。按照半经验的 M/r 理论，维底越底，堆积密度低，相应的悬键及非键成分越多，这对于相关性能的调控将是一个作用的方式。^[62]本论文我们重点简单最近报道的含低维阴离子单元硫属红外非线性光学材料。

1.1.3.1 BaHgSe_2 中的 $[\text{HgSe}_3]^{4-}$ 三角平面

2016 年，姚吉勇课题组利用高温固相方法合成出一个新的三元硫属化合物 BaHgSe_2 。^[63]该化合物属于正交晶体，空间群为 $Pmc2_1$ ，晶格参数为 $a = 4.3580(9) \text{ \AA}$, $b = 14.881(3) \text{ \AA}$, $c = 7.5900(15) \text{ \AA}$ 。该化合物结构中包含三角形平面单元 $[\text{HgSe}_3]^{4-}$ ，这些单元进一步连接形成一维阴离子链。其中 $[\text{HgSe}_3]^{4-}$ 三角形平面单元可以作为一种新的具有非线性光学功能效应的官能团，赋予 BaHgSe_2 极强的 NLO 光学效应。这样的三角形平面单元提供了一种新的路径去寻找新的与传统黄铜矿材料完全不同的红外 NLO 材料类。

图 1.9. BaHgSe₂ 结构和性质示意图^[63]

1.1.3.2 Ba₃(BS₃)(SbS₃)中的 [BS₃]⁵⁻三角平面和[SbS₃]⁻三角锥

图 1.10. Ba₃(BS₃)(SbS₃)结构和性质示意图^[64]

研究最广的紫外-可见光和红外二阶非线性光学功能材料通常分别是硼酸盐和硫属化合物。但硼硫化合物却非常罕见的。2015 年, 陈玲课题组利用高温固相反应成功发现了一种含 *p* 区金属的硼硫化合物, Ba₃(BS₃)(SbS₃), ^[64]该化合物属于六角晶体, 空间群为 $P6_2m$, 另外它的晶格参数为 $a = b = 17.0560(9)$ Å, $c = 10.9040(9)$ Å。在已知硼硫二阶非线性光学化合物中, Ba₃(BS₃)(SbS₃)展现出最强的倍频效应, 通过对比可知在 2.05 μm 波段下大约是商用基准化合物 AgGaS₂ 的三倍。在该化合物的结构中, Ba²⁺分布在孤立的 [BS₃]⁵⁻三角平面和[SbS₃]⁻三角锥周围, 构成含有零维阴离子基团的三维晶体。理论计算表明, 化合物 Ba₃(BS₃)(SbS₃)的价带顶主要包含 S-3p 和 Ba-5d 以及少量的 Ba-5p, B-2p 和 Sb-5p 轨道。导带底的贡献主要是来自 Sb-5p 和 Ba-5d 轨道。化合物 Ba₃(BS₃)(SbS₃)的光学性质可以认为电子从占据的 S-3p 轨道到未占据的 Sb-5p 和 Ba-5d 轨道造成的。由阴离子理论和上面的分析可知, 化合物 Ba₃(BS₃)(SbS₃)的倍频响应应该来自于非线性光学活性基团[BS₃]⁵⁻三角平面和[SbS₃]⁻

三角锥。

1.1.3.3 $\text{Ba}_7\text{Sn}_5\text{S}_{15}$ 中的 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{Sn}_2\text{S}_3]^{2-}$ 三角双锥

通过高温固态反应，在三元化合物 Ba-Sn-S 体系中成功合成出来非心化合物 $\text{Ba}_7\text{Sn}_5\text{S}_{15}$ 。^[65]该晶体化合物中同时包含 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{Sn}_2\text{S}_3]^{2-}$ 三角双锥。其中 $[\text{Sn}_2\text{S}_3]^{2-}$ 三角双锥极大的偶极矩和定向排列致使该化合物拥有非常大的二阶非线性光学系数，在同等测试条件下大约是商用化合物 AgGaS_2 在 $2.05\ \mu\text{m}$ 激光辐射波长 $30\sim 46\ \mu\text{m}$ 颗粒度下信号的 10 倍。显然，无机硫属化合物 $\text{Ba}_7\text{Sn}_5\text{S}_{15}$ 是一种新型的红外二阶非线性光学晶体材料，该材料不仅有宽的透过率，而且呈现出 type-I 相匹配，同时这是首次在 Ba-Sn-S 三元体系中得到的二阶非线性光学晶体材料。

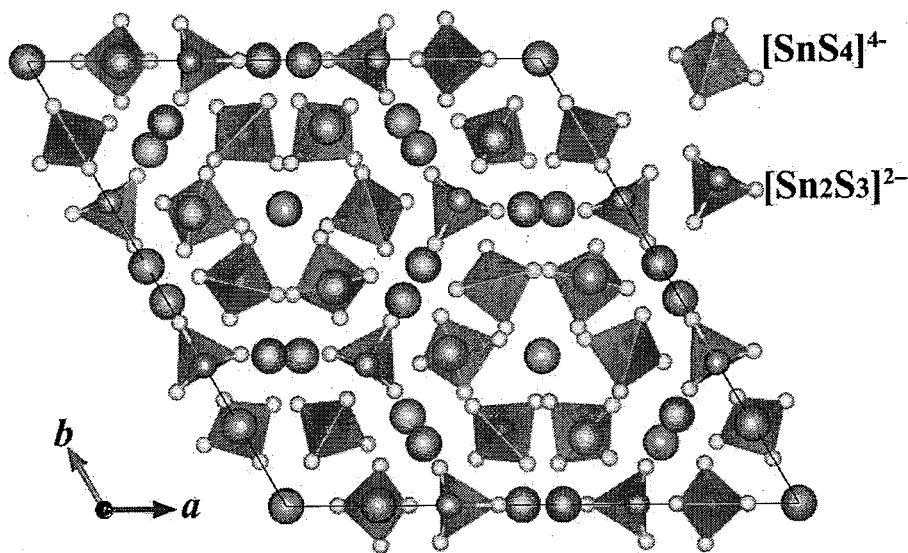


图 1.11. $\text{Ba}_7\text{Sn}_5\text{S}_{15}$ 结构示意图^[65]

1.1.3.4 $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 中的 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{SnS}_3]^{2-}$ 三角锥

零维非心化合物 $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 属于正交晶系，^[66]其晶体所属的空间群为 $Pca2_1$ (29)，晶胞参数为 $a = 28.727(5)\ \text{\AA}$ ， $b = 8.5220(14)\ \text{\AA}$ 和 $c = 25.438(4)\ \text{\AA}$ ，其中单胞体积为 $V = 6227.5(18)\ \text{\AA}^3$ 。 $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 结构主要由孤立 $[\text{SnS}_4]^{4-}$ 四面体和 $[\text{SnS}_3]^{2-}$ 金字塔特性的三角锥组成，其中锡对应的化合价分别为二价(II)和四价(IV)， Ba^{2+} 离子填充在零维阴离子基团的周围。化合物 $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 的光学带隙为 $2.31\ \text{eV}$ ，在 $0.73\sim 25\ \mu\text{m}$ 波段是透明的。具有较大偶极矩的 $[\text{SnS}_3]^{2-}$ 三角锥促使化合物的极性增强，致使化合物 $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 表现出来非常强的二阶非线性光学性质，大约是商用化合物 AgGaS_2 在

2.05 μm 激光辐射波长 25 ~ 45 μm 颗粒度下的 10 倍。密度泛函理论研究证实, 实验结果展示出的二阶非线性光学响应可以归因于电子从 $\text{S}(\text{SnS}_3)\text{-}3\text{p}$, $\text{Sn}(\text{SnS}_3)\text{-}5\text{s}$ 和 5p 轨道跃迁到 $\text{S}(\text{SnS}_4)\text{-}3\text{p}$, $\text{Sn}(\text{SnS}_4)\text{-}5\text{s}$ 和 5p 轨道。

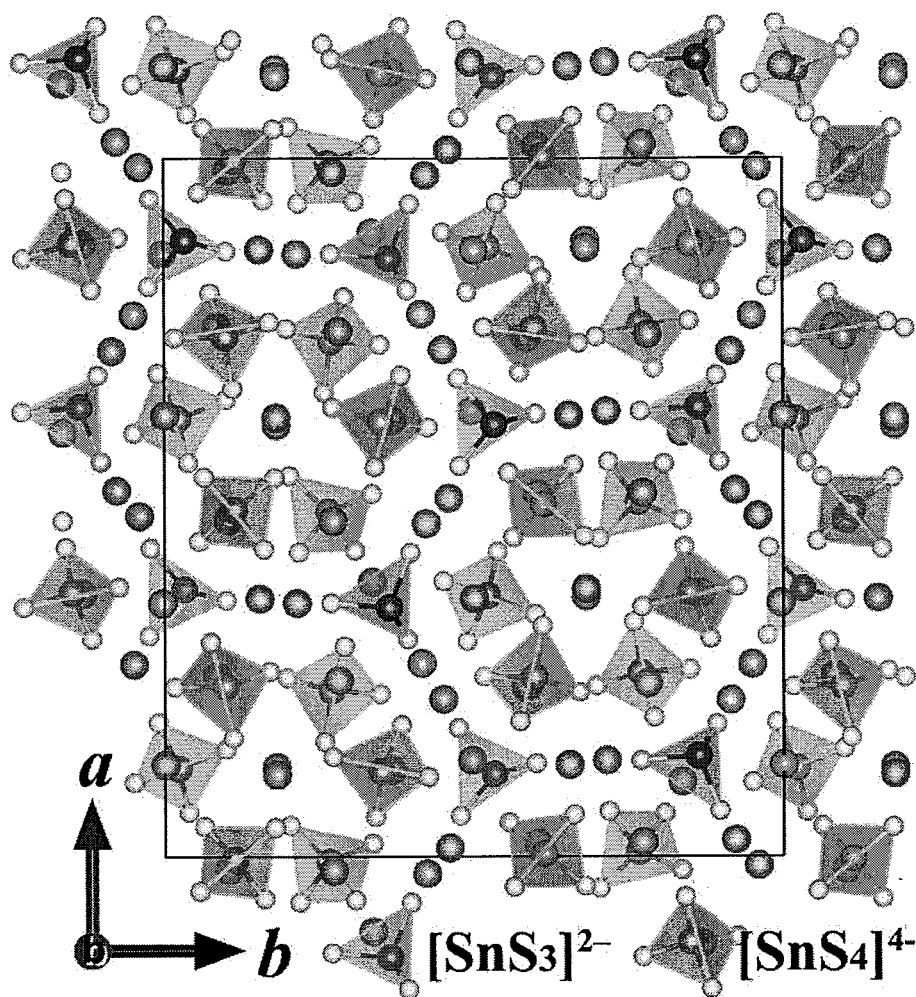


图 1.12. $\text{Ba}_8\text{Sn}_4\text{S}_{15}$ 结构示意图^[66]

1.2 二维半导体材料

1.2.1 半导体

通常我们把导电性较差的材料, 如玻璃、陶瓷、橡胶等称为绝缘性材料。与此同时把导电性比较好的一般金属材料称为导体。把介于绝缘材料和导体之间的一般材料方便地简称为半导体。另外我们可以在能带图中观察费米能级的位置来简单地判断材料的电荷输运性质, 基于固体的一般性质区分半导体、金属和绝缘体。^[67]

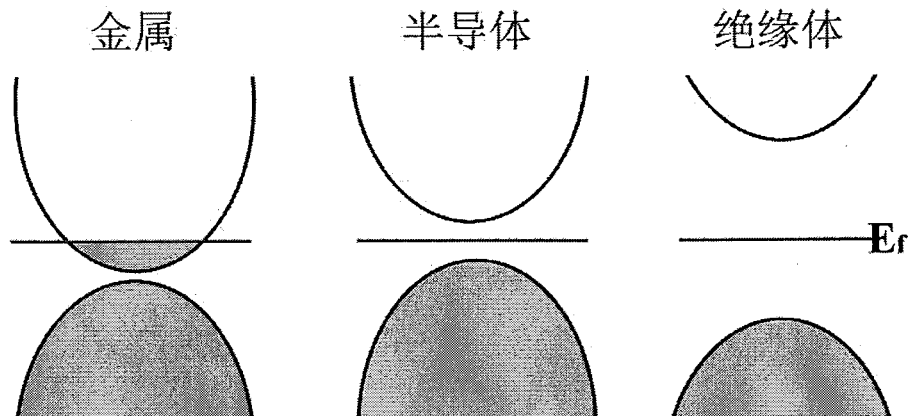


图 1.13. 金属、半导体和绝缘体的能带示意图

半导体在有晶体管应用的现代化智能设备上，如电脑、手机、收音机、电视机等，有着广泛的应用，其中硅半导体更是各种材料用最有影响力的一种。半导体有三个主要特性：光敏特性、热敏特性以及材料引入杂质而存在的掺杂特性。^[67]热敏特性是由英国科学家法拉第在 1833 年发现的，当时他最早观测到随着温度的上升硫化银的电阻降低。而光敏特性则由法国的贝克莱尔在 1839 年发现的，也被人们称为光生伏特效应。而掺杂特性是指在半导体中掺入微量的杂质可以使其导电性能增强。虽然半导体的特性发现的比较早，但是直到 19 世纪中期才总结出来半导体的特性，直到 20 世纪随着提纯技术的重大改进才能利用半导体的特性投入到商业运营中去，在当代发挥这巨大的作用。

1.2.2 二维半导体

二维层状材料其层内通常以共价键或者离子键结合而成。^[68,69]与此同时，三维体材料的层与层之间是通过范德华力在一起堆叠。直到时间为 2004 年，单层的石墨烯成功剥离出来以后，^[20-22]二维晶体材料，因为其不同于三维块状材料的物理现象和性能在诸多领域具有潜在的应用，一直是材料科学研究领域的前沿。受到六重对称性保护，石墨烯缺乏内在的本征带隙，^[20]这限制了它进一步在工业中的应用，特别是现代半导体工业。这引发了人们对于其相似结构和其他的二维层状纳米材料越来越浓的兴趣。其中二维层状过渡金属二硫(TMDC)化物半导体材料是其中典型的代表，^[23]受到了人们广泛的关注。与传统的半导体硅材料相比，这种二维半导体材料具有无与伦比的优势，使其在未来高性能器件中发挥出超强的作用。首先，该

材料可以剥离出单层，使其厚度达到原子级别，对于栅极调制是非常有利的，另外超薄的特性利于其高密度集成。其次，该材料非常的稳定，在空气中不易氧化和水解，表面光滑，没有悬挂键，这有利于单层材料取得较高的载流子迁移速率。^[24]最后，天然依靠弱的范德华力结合的二维结构，一般来说极其容易与柔性基底拥有着较高的兼容特性，从而制备成高性能纳米器件。这些特点使得二维层状的过渡金属硫化物成为当前继石墨烯以后的研究热点。

继石墨烯、二硫化钼之后，黑磷，^[25]作为一种与传统结构不同的二维新型半导体功能材料，已经成功制备出来并且器件化。黑磷天然的半导体特性促使它极有可能替换掉半导体硅材料，成为当代晶体管的基本材料。黑磷二维单晶（磷烯）材料是第一个活性的二维贫电子(*p*-型)半导体，其原子结构见图 1.14.。磷烯有大程度的褶皱，而石墨烯是平的，这种差别来自于在层状磷烯中的磷原子形成三个共价键并存在孤电子对，而石墨烯中的碳则是形成大 π 键。另外，磷的三个价电子完全被三个键所利用，并最终导致其半导体特性。当磷烯堆叠起来，随着层的数量增加，其能隙逐渐减小，最后收敛到体相的能隙为 0.3 eV 左右。^[29]

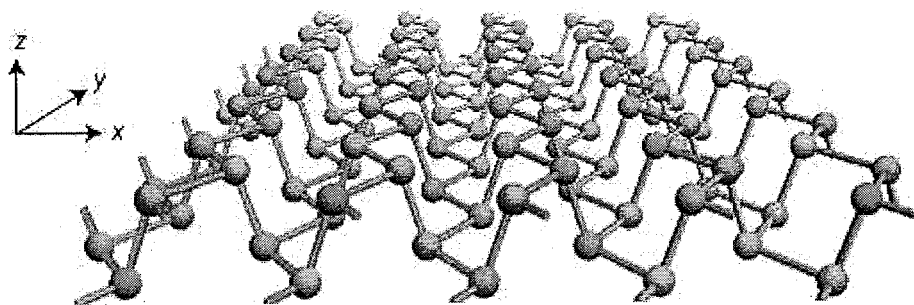


图 1.14. 单层 phosphorene 的晶体结构图^[25]

磷烯的贫电子特性对于金属氧化物的逻辑电路元是一个补充。和其它的二维晶体材料相比，单层的黑磷晶体材料由于其天然的富电子特性存在孤对电子，易与空气中的水和氧气反应，其单晶在常温常压下也不容易生长。然而在高性能半导体器件应用上，磷烯的表现本质上要优于石墨烯。当通过胶带进行机械剥落的层状黑磷晶体厚度小于 7.5 nm 时，通过一定的手段可以制备出来可靠的场效应晶体管，其 I-V 特征曲线表明该器件拥有良好的电流饱和效应，同时其漏电流调制幅度可以达到 10^5 量级上。当层状黑磷晶体厚度达到 ~ 10 nm 时，其载流子迁移率值为 $\sim 1000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ 。^[25-27,29]此外，黑磷是一个直接带隙的半导体，随其厚度的减小其带隙增加，但一直为直接带隙半导体材料，相比其它材料，如硅和层状的 MoS_2 ，黑磷在

光电性能上具有巨大的优势，从而可能在未来高性能光电器件中占有一席之地。

1.3 二维拓扑绝缘体

1.3.1 量子自旋霍尔效应

在 1879 年，美国物理学家霍尔发现：在金属中施加的电流垂直于外磁场时，导体材料中的载流子可以发生偏转，致使垂直于电流和磁场的方向会产生一个附加的电场，从而导致导体的两端产生电势差，这个电势差称为霍尔电势差，这种现象就是霍尔效应。然而在 1980 年，Klitzing 等人发现二维电子气中出现了与经典霍尔效应完全不一样的现象：在低温强磁场的实验环境下，横向电阻率 ρ 随着磁场的增大出现一系列量子化的平台，平台对应的纵向电阻率为 0，并且平台的出现满足： $\rho = h/(ie^2)$, $i=1, 2, 3, \dots$ 。这种现象被称为整数量子霍尔效应。此外，Stormer 和崔琦等人在更强的磁场和更低的温度下得到量子霍尔效应曲线表明：霍尔电阻平台不仅在整数的地方表现出来，在某些分数处也会出现，这就是分数量子霍尔效应。整数量子霍尔效应和分数量子霍尔效应总称为量子霍尔效应。^[70]

上面所阐述的量子霍尔效应需要在强磁场的条件下才能实现，然而在 1988 年，Haldane 注意到量子霍尔效应实现的关键不在外加电场，而在于时间反演对称性的破坏。^[71]他在描述六角晶格的石墨烯的哈密顿量的时候引入了破坏时间反演对称性的参数，从而实现了不需要外界磁场也能引发的整数量子霍尔效应，称为量子反常霍尔效应。对于具有时间反演对称性的体系来说，如果有一个正向传播的边缘态，那么一定存在一个反向传播的边缘态，这样总的横向电导率为 0，为拓扑平庸态。但是如果两个反向传播的边缘态携带着除了电荷之外值不等的量子数，这时虽然横向电导率为 0，但导通率是不为 0 且量子化的。2005 年，Kane 和 Mele 利用 Haldane 模型，以石墨烯为载体提出带有自旋轨道耦合项的新模型：

$$H = t_1 \sum_{\langle ij \rangle} C_{i\sigma}^\dagger C_{j\sigma} + i\lambda \sum_{\langle ij \rangle} v_{ij} C_{i\sigma}^\dagger S_{\sigma\sigma}^z C'_{j\sigma}$$

量子自旋霍尔效应就是由于考虑了自旋轨道耦合效应，致使两个 Haldane 模型中自旋向上和自旋向下互为时间反演对称。^[71]

1.3.2 拓扑绝缘体

传统的材料按照其导电性的不同可以分为两大类：金属和绝缘体。与此同时，如果，根据拓扑性质的不同而更进一步对绝缘体和金属进行更细致的划分，可以将绝缘体分为拓扑绝缘体和普通的绝缘体，将金属分为普通金属、陈半金属和狄拉克半金属。其中拓扑绝缘体是本章主要介绍的内容。通常，拓扑绝缘体在其体内是有带隙的，这与普通的绝缘体一致，但是在它的表面或边界处是导电的，存在稳定的拓扑边缘态，并且自旋相反的电子运动方向也是相反的，其运动的过程中能量没有耗散，可以用于未来高性能电脑芯片，从而打破摩尔定律。^[7,72,73]

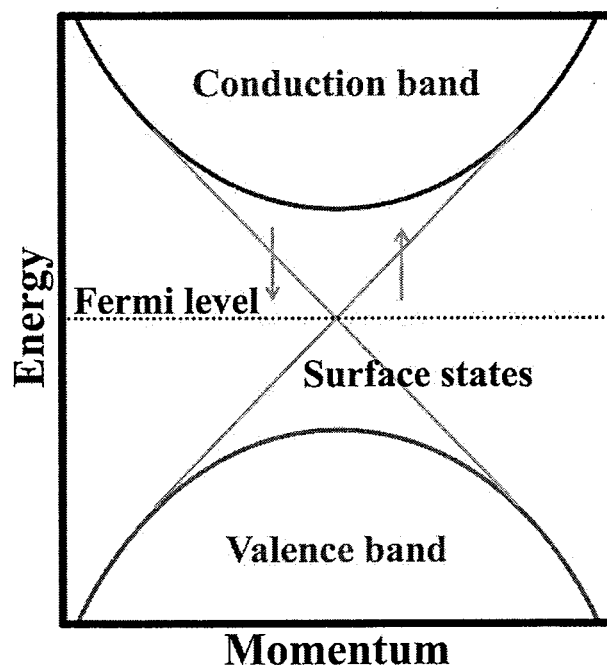


图 1.15. 拓扑绝缘体的表面态

1.3.3 二维拓扑绝缘体

2006 年，张首晟团队在斯坦福大学第一个提出可以在二维拓扑绝缘体材料 HgTe/CdTe 量子阱体系中实现量子自旋霍尔效应。^[74]2007 年，量子自旋霍尔效应可以在 HgTe/CdTe 量子阱器件上实现的理论预言得到实验证实。^[75]随后，研究人员用电压探针证明自旋电流可在 HgTe/CdTe 量子阱样品的边界出现而且无需外界施加的磁场，上述分析可以知道这不同于传统的合金化处理，所以有可能会消除载流子的合金散射，从而可以保证电子的传输。

最早的二维拓扑绝缘体理论模型是在石墨烯上面建立起来的，^[71]然而由于碳原子之间天然的自旋轨道耦合效应很弱，该理论模型不能够在实验上观测到。于是人们就开始在重元素组成的材料中寻找量子自旋霍尔效应。研究人员发现，典型的二维的拓扑绝缘体是 HgTe/CdTe 量子阱，HgTe/CdTe 量子阱具有很强的自旋轨道耦合效应，与此同时其价带和导带的相对位置可以通过其中 HgTe 层的厚度来调节。^[74]张首晟等人发现，HgTe/CdTe 量子阱存在一个临界厚度，当量子阱的厚度小于阈值时，体系是正常的绝缘体，费米面调控到能隙中，电导为零，但当量子阱的厚度大于阈值时，体系呈现特殊的状态，这时把费米能级调控到带隙中，电导为一个定值。

1.4 非线性光学晶体

1.4.1 非线性光学晶体材料简介

当光线通过介质传播时，会导致传播的介质发生电极化现象，其中电极化强度和光频电场之间成正幂级数关系，如下面的公式所示：

$$P_i = \sum \chi_{ij}^{(1)} E_j(\omega_1) + \sum \chi_{ijk}^{(2)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) + \sum \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(\omega_1) E_k(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots$$

其 χ_{ijk} 中 $\chi_{ijk}^{(2)}$, $\chi_{ijk}^{(3)}$, ... 分别为二次项、三次项、... 的非线性极化系数。 $\omega_1, \omega_2, \omega_3, \dots$ 为不同光的角频率。如果入射光的强度不大，则电极化强度展开式中的高阶项的值可以忽略，只保留其中的二次项，这时电极化强度的函数可以认为与光频电场 E_j 之间成线性关系，光线会发生反射、入射以及折射等线性光学性质。当激光为入射光源时，其电极化强度与介质原子内部电场相当，则电极化强度展开式中的高阶项不能忽略，介质产生非线性光学响应。这种介质叫做非线性光学晶体，其产生的光学现象称作非线性光学效应。^[76]

首次观察到倍频效应是在 1961 年，距今已经有半个世纪的历史，当时 Franken 等人用红宝石产生的激光束照射石英晶体(α -SiO₂)，从而揭开了非线性光学研究史的首页。^[12]非线性光学材料的主体是非线性光学晶体，一类非常重要的功能材料，在激光通讯、光学信息处理、集成电路和军事技术等方面有着广泛的用途。一般而言，对于具有实用价值的非线性光学晶体必须满足如下的条件：具有大的非线性光

学系数；晶体的实际光学透过范围要宽，在工作波段有较高的透明度；具有适当大小的双折射率；晶体的实际激光损伤阈值要高；具有良好的物理化学性能，如稳定高、不易潮解和风化、具有良好的机械性能、易于加工等。^[76]

1.4.2 非线性光学晶体材料分类

从组分来看，非线性光学晶体可以认为由有机晶体、无机晶体、高分子晶体和有机金属晶体组成。无机非线性光学晶体在理论和应用方面已经拥有了比较高深度的研究，在非线性光学领域起着非常重要的作用，目前已经成功用于激光倍频、电光调制、参量振荡、光计算、实时全息存贮、光数据处理等诸多领域。从其应用波段来看，可以将无机非线性光学晶体分为红外、可见-近红外、紫外-深紫外波段非线性晶体。^[76]结合本论文的研究内容，我们只讨论二阶非线性光学晶体。

1.4.2.1 红外波段二阶非线性光学晶体

研究比较多并在实际中得到应用的红外波段的二阶非线性光学功能材料，主要是 ABC_2 黄铜矿结构类型的晶体，最有代表性的就是 $AgGaS_2$ ^[77-79]和 $ZnGeP_2$ ^[80,81]这两种化合物，都具有较大的二阶非线性光学倍频系数和比较宽比较高的中远红外透过率。但是，这两种化合物都有缺点，如激光损伤阈值太小、双光子吸收导致在近红外区的透过率低等，这限制了它们进一步的应用。为此，开发与探索新颖的红外二阶非线性光学功能晶体显得极为迫切。

最近程文旦课题组发现了两个较好的三元二阶非线性光学功能晶体 $SnGa_4Q_7$ ($Q = S, Se$)。^[82]两个新的三元非心同构的化合物， $SnGa_4S_7$ 和 $SnGa_4Se_7$ ，都是单斜晶体，空间群为 $Pc (7)$ ，由 SnQ_4 四面体和 $[Ga_4Q_{11}]$ 超四面体构成。这两个晶体显示出较大的二阶倍频转换效率和较高激光损伤阈值，与此同时在中红外有很广的透明区域。其中化合物 $SnGa_4Se_7$ 在所有 I 类匹配晶体中的二阶倍频转化效率最高，二阶非线性光学强度在 $2.05 \mu m$ 激光强度下是商用化合物 $AgGaS_2$ 的 3.8 倍，激光损伤阈值在同等条件下是 $AgGaS_2$ 的 4.6 倍。理论研究表明具有立体化学活跃孤对电子的 Sn^{2+} 可以显著提高 SnQ_4 四面体单元的极性。化合物 $SnGa_4Q_7$ 的非线性光学效应可以认为源于 $Sn-Q$ 共价相互作用以及 $[SnQ_4]$ 和 $[Ga_4Q_{11}]$ 单元之间的极性影响。另外，姚吉勇

课题组合成的 BaHgSe_2 化合物结构中包含 $[\text{HgSe}_3]^4$ 三角形平面单元, 作为一种新的基本官能团赋予材料非常大的二阶非线性光学倍频效应。^[63]与此同时这样的三角形平面单元可作为寻找新的红外非线性光学功能新材料的突破口, 不同于传统 ABC_2 黄铜矿^[77-79]以四面体作为非线性光学基团组装结构。氧化物 $\text{Pb}_{17}\text{O}_8\text{Cl}_{18}$ 同时引入电负性较大的 Cl 和重元素 Pb, 使得该化合物成为红外二阶非线性光学功能化合物。^[83]同时化合物的二阶非线性光学强度在 $2.09\ \mu\text{m}$ 激光强度下是商用化合物 AgGaS_2 的 2 倍, 激光损伤阈值在同等条件下是 AgGaS_2 的 12.8 倍。该化合物促使人们在重元素氧化物中寻找合适的红外非线性光学晶体。

1.4.2.2 可见-近红外波段二阶非线性光学晶体

此波段内研究比较广并得到应用的无机化合物包含磷酸盐、碘酸盐、铌酸盐等非线性光学晶体。磷酸盐系列晶体包括两种已经商业化的晶体, 磷酸钛氧钾(KTP)和磷酸二氢钾(KDP)。^[84,85]研究的比较多的碘酸盐系列晶体包括 α 碘酸盐($\alpha\text{-LiIO}_3$)、^[86]碘酸(HIO_3)、^[87,88]碘酸钾(KIO_3)^[89]等晶体。而广泛研究的铌酸盐系列晶体则包括铌酸锂(LiNbO_3)、^[90]铌酸钾(KNbO_3)^[91]等晶体。

硝酸盐一直都认为不能应用到非线性光学材料, 因为它们通常都非常容易溶于水, 尽管如此, 具有共轭 π 键的 $[\text{NO}_3]^-$ 一直都是最可取的非线性活性单元。最近罗军华课题组把三个结构单元, 即 $\text{Bi}_3\text{O}_6\text{OH}$ 短链, 扭曲 TeO_6 正八面体和具有共轭 π 键的 $[\text{NO}_3]^-$ 三角形组合并到一起, 合成了一个新的硝酸非线性光学晶体 $\text{Bi}_3\text{TeO}_6\text{OH}$ 。^[92]实验表明该化合物二阶非线性光学倍频效应是 KDP 的三倍, 远远超过大多数硝酸二阶非线性光学晶体。用水处理后, 该晶体二阶非线性光学强度没有很大的变化, 表明它高度耐水。这些发现表明不同的活性基团引入硝酸盐系统是一个有效的方法来设计高耐水性和良好的光学性能硝酸非线性光学材料。毛姜高课题组利用水热法合成了第一例碘酸金属氟化物 $\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$ 。^[93]该化合物是单斜晶体, 空间群为 $C2$, 展现出非常强的二阶非线性光学效应。在该结构中, 三维 $(\text{BiF}_2)^+$ 阳离子与 IO_3 形成一维隧道。实验表明, $\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$ 在 $0.3 \sim 11\ \mu\text{m}$ 波段内有很大的透射比, 在 $1064\ \text{nm}$ 激光下其倍频系数是晶体 KDP 的 11.5 倍, 在 $2.05\ \mu\text{m}$ 激光下其倍频系数和 KTP 晶体的一样大。这些性质表明 $\text{Bi}(\text{IO}_3)\text{F}_2$ 是一种在红外-可见光波段优良的非线性光学晶体。

1.4.2.3 紫外-深紫外波段二阶非线性光学晶体

经研究, 这个波段发现最多的二阶非线性光学功能晶体主要是硼酸盐化合物。其中一系列优良的紫外二阶非线性光学晶体, 如三硼酸锂, ^[94,95]偏硼酸钡^[96-98]等, 它们非线性光学系数大, 并且它们实际展现出来的激光损伤阈值非常高, 并且能够在较宽范围内(200 ~ 3000 nm)实现相位匹配, 在实际的商业应用中得到了广泛的认可。对深紫外二阶非线性光学功能晶体来说, 目前只有 $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ ^[99,100]得到应用, 显示出巨大的前景。然而令人遗憾的是, $\text{KBe}_2\text{BO}_3\text{F}_2$ 含毒性元素 Be, 其层状结构特性制约晶体的进一步长大。因此无毒、吸收边短(< 200 nm)、能隙大(> 6.0 eV)、相位匹配、化学稳定的新颖深紫外二阶非线性光学功能晶体的探索也就显得极为有价值。

陈玲课题组利用高温固相方法成功合成出了 $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), ^[101]开始了磷酸盐深紫外二阶非线性光学晶体的研究。其中罗军华课题组利用分子剪切技术, 在已有晶体 $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ 的基础之上, 保持晶体骨架 $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ 不变, 去掉了晶体中的 BaCl_2 , 成功合成了一种空间群不变的晶体 $\text{Ba}_5\text{P}_6\text{O}_{20}$ 。^[102]实验证明, $\text{Ba}_5\text{P}_6\text{O}_{20}$ 显示出比 $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{Cl}$ 更短的吸收边, 并且保持倍频强度没有巨大的变化。该研究为设计合成新的化合物提供了一种有效的途径。与此同时, 一系列磷酸盐二阶非线性光学晶体已经合成, 包括 $\text{M}_4\text{Mg}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ ($\text{M} = \text{K}, \text{Rb}$), ^[103] Cs_2LiPO_4 , ^[104] $\text{RbBa}_2(\text{PO}_3)_5$ ^[105] 和 $\text{Rb}_2\text{Ba}_3(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ ^[105]等, ^[106-109]显示出磷酸盐在二阶非线性光学材料中巨大的潜力, 在未来实现应用。

1.5 本论文的选题背景和研究内容

维数比三小的材料叫低维材料, 由于这些功能晶体拥有完全特异结构, 故而许多低维度材料展现出与三维块体材料完全不同的非常奇特的物理现象, 这使得它们在诸多领域有广泛的应用, 如生物医用检测、能源生成与储存、催化、化学传感器、电子与光学器件等, 引起了人们的广泛兴趣。总结前人工作, 我们可以发现, 新型功能材料设计在现代社会起着重要的作用。目前, 新颖低维功能材料的探索以及关于对这些材料的理论研究不仅能够丰富这方面的研究工作, 也能够为实验工作者提

供理论指导。

二阶红外非线性光学晶体，在红外遥感、光电对抗、空间反导、激光医疗、分子光谱学等方面有着非常重要的广泛的应用前景。^[110-113]二阶非线性光学硫属材料作为红外波段重要的一类晶体，已经取得了巨大的成功。其中， AgGaS_2 已经在商业上拥有着非常重要的地位。但是，该晶体本征的缺点（激光损伤阈值低）不能满足日益增长的实际应用需求。^[77-79]与此同时，传统“炒菜式”的合成方法，浪费大量的物力和人力，不能有效地得到所需要的材料。因此，有效的利用实验设计探索二阶非线性光学晶体，是当前该领域的一个研究难点和前沿方向。

本论文主要是通过高温固相实验或第一性原理对低维二阶非线性光学晶体材料、半导体和拓扑绝缘体进行了设计及性能研究。其内容主要分为七章：

第一章简单地介绍了低维材料、非线性光学、二维半导体与二维拓扑绝缘体一些基本概念。低维材料主要介绍了二维层状材料及含有低维阴离子链（主要为含有零维阴离子基团的材料）的功能晶体材料。非线性光学部分主要介绍了非线性光学材料的研究背景及其一些近年来较典型的硫属二阶非线性光学材料。二维半导体部分主要介绍了背景及二维半导体材料的特性。二维拓扑绝缘体部分则简单地介绍了量子自旋霍尔效应、拓扑绝缘体背景及二维拓扑绝缘体的发展。

第二章介绍了本论文主要采用的研究方法。实验方法部分主要介绍了实验用到的药品和高温固相实验的基本步骤。理论计算部分主要介绍了光学性质计算原理、分子动力学理论、形变势理论、 Z_2 拓扑不变量的计算及所使用部分软件的简介。

第三章我们利用粒子群搜索算法预测了一类新颖的类石墨烯 Mg_3N_2 二维材料，并研究了它与其衍生纳米管的电子结构。由形变势理论计算可知，它二维本征结构的载流子迁移率为 $10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，优于传统单层 MoS_2 ($50 \sim 220 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 与多层的 Phosphorene 相当，可以用于下一代高性能场效应晶体管。

第四章利用基元组装的方法结合第一性原理计算，我们提出了一种由四元环和六元环构成的二维 MoS_2 结构。详细的能带计算表明该化合物呈现半金属特性，进一步的拓扑 Z_2 指数和拓扑边缘态计算证实 g- MoS_2 是本征的拓扑绝缘体，其非平凡的拓扑带隙为 109 meV，超过了已经报道的 1T'- MoS_2 (80 meV) 和 so- MoS_2 (25 meV)，这足以实现室温的应用。

第五章我们成功的预言在层状 MN_2 ($M = Mo, W$)材料中也存在拓扑绝缘体。该二维材料是由四元环和六元环构成, 与 $g-MoS_2$ 结构相似。其非凡的拓扑性质由拓扑 Z_2 指数和边缘态计算进一步证实。此外, 该晶态材料在应变下可以实现拓扑相转变。

第六章我们利用分子剪裁技术成功合成了四元硫卤化合物, $Ba_4Ge_3S_9Cl_2$, $Ba_4Si_3Se_9Cl_2$ 和 $Ba_4Ge_3Se_9Cl_2$ 。在第一性原理计算的基础之上, 我们系统地详细地分析了非线性光学晶体 $Ba_4Ge_3S_9Cl_2$ 的电子结构, 线性及非线性光学性质。

第七章是总结和展望。本章中我们总结了本论文的主要工作和结论, 然后对今后的可能展开的研究工作进行了展望。

第二章 研究方法

2.1 药品和设备

药品: 钡(99.98%, Alfa-Aesar, 块状), 硫(99.999%, 上海国药集团, 粉末状), 硒(99.99%, 上海国药集团, 粉末状), 硅(99.99%, 上海国药集团, 粉末状), 锆(99.99%, 上海国药集团, 粉末状), 氯化钡(99.9%, Alfa-Aesar, 粉状), 普氢, 普氧和纯氩均购于福州新航气体公司。

设备: 手套箱 mBRAUN, MB-BL-01, Germany, 真空线(USA), 复合真空计(ZDF-10, 北京北仪), 自动温控仪(AI-708, 厦门宇电), 高温管式电阻炉(SK-2-12, 天津华北)。型号为 JSM6700F 的场发射型扫描电镜上附带的 X 射线散射谱(型号 Oxford INCA), Rigaku Mercury CCD 或者 Rigaku Saturn724 CCD 单晶衍射仪, MiniFlex II 粉末粉末衍射仪, Perkin-Elmer Lambda 900 或 950 UV-Vis-NIR 光谱仪, 粉末倍频 YAG 激光器。

2.2 实验方法

本实验采用高温固相方法合成。由于实验要求的特殊性, 所有实验步骤均需在绝水绝氧的条件下进行。称量操作是在充有 99.99% 的高纯氩气的手套箱(图 2.1)中进行, 箱中水和氧气的含量低于 0.1 ppm。按一定比例称量样品后, 放入一小石英或石墨坩埚中(所用的石英和石墨坩埚都经过超声波超声, 蒸馏水洗涤等预处理, 以减少杂质的污染), 然后把小石英或石墨坩埚转移至一大石英管内。然后把已经装好样品的石英管从手套箱中取出, 接在高真空线上对其进行抽真空。(图 2.2)当真空度达到一定标准后, 用氢氧焰进行封管(图 2.3)。最后将该石英管放入高温管式电阻炉(图 2.4)进行高温固相反应。将反应过后的样品砸碎, 用显微镜挑取比较好的晶体, 进行结构测定, 包括单晶衍射测试(图 2.5)、粉末衍射测试(图 2.6)、能量色散 x 射线光谱测试(图 2.7); 然后进行性能测试, 包括热综合分析(图 2.8)、红外-紫外可见光漫反射测试(图 2.9)、粉末倍频效应测试(图 2.10)等。

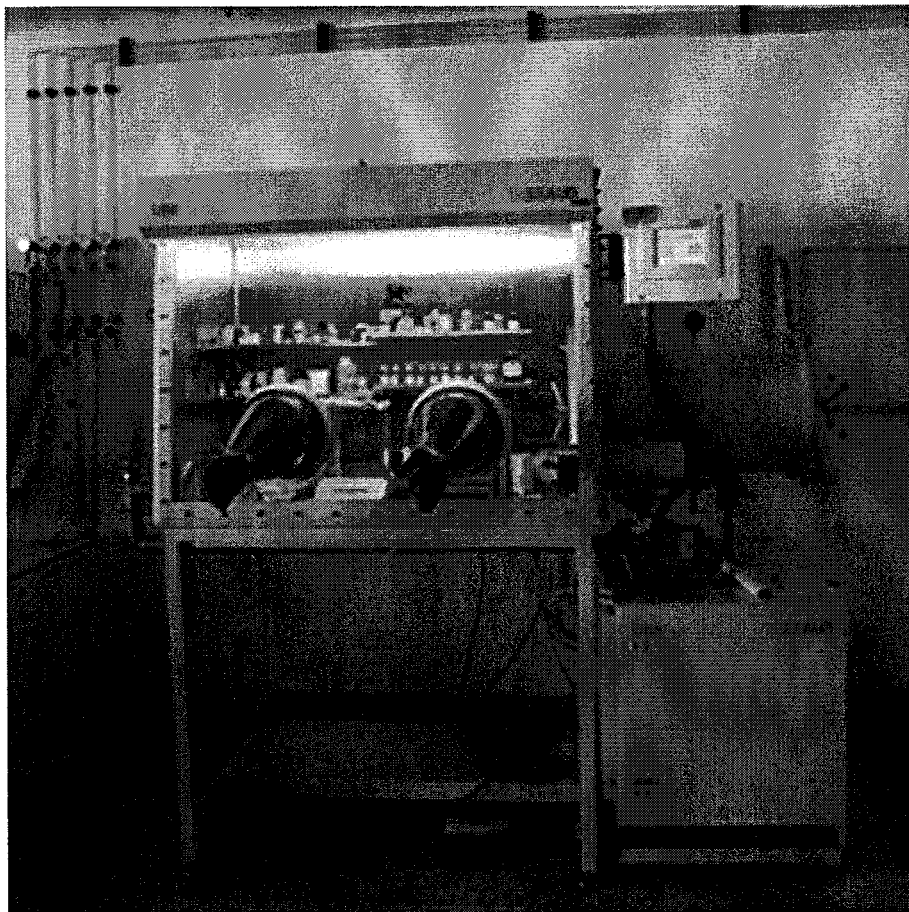


图 2.1. 手套箱

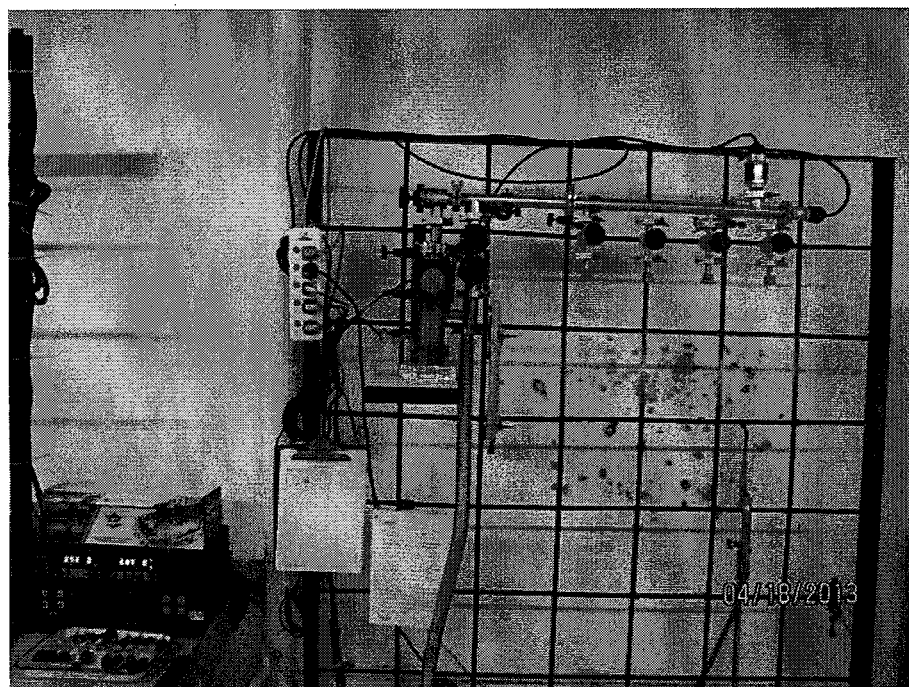


图 2.2. 真空线

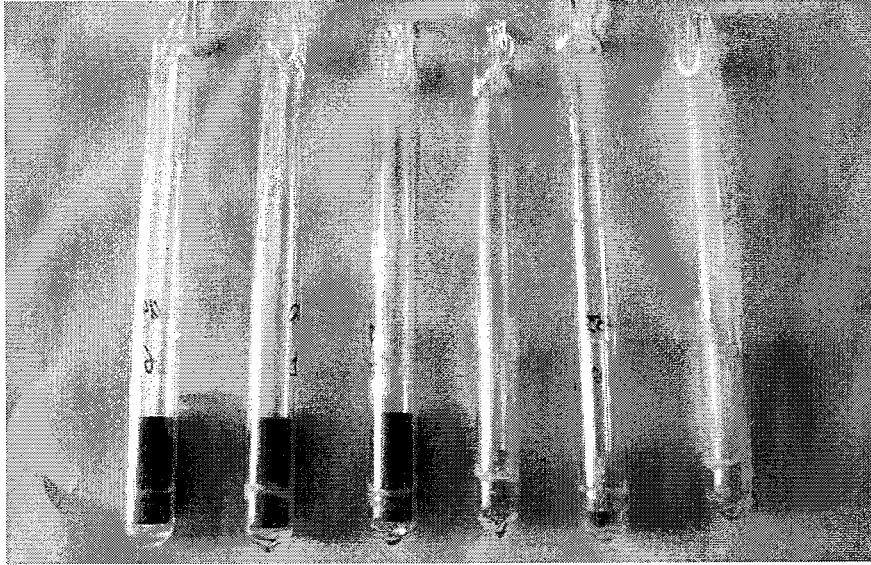


图 2.3. 封好的石英管

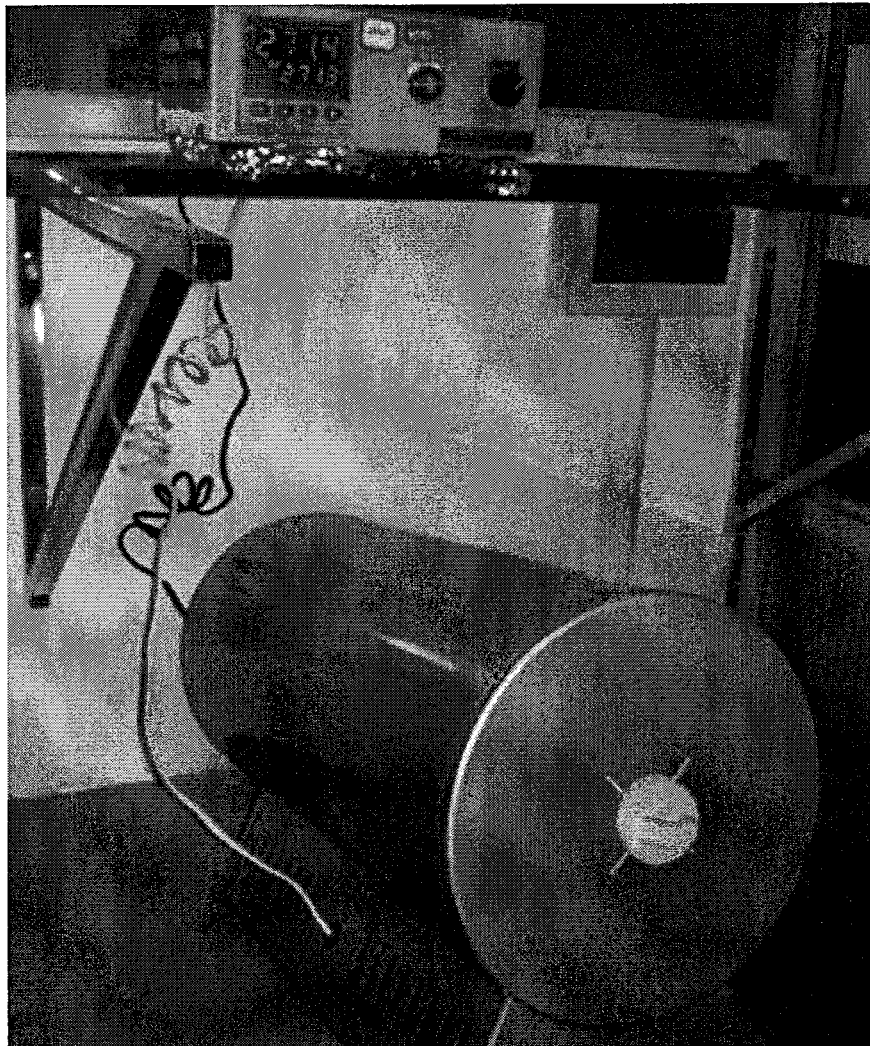


图 2.4. 管式炉



图 2.5. 单晶 X 射线衍射仪

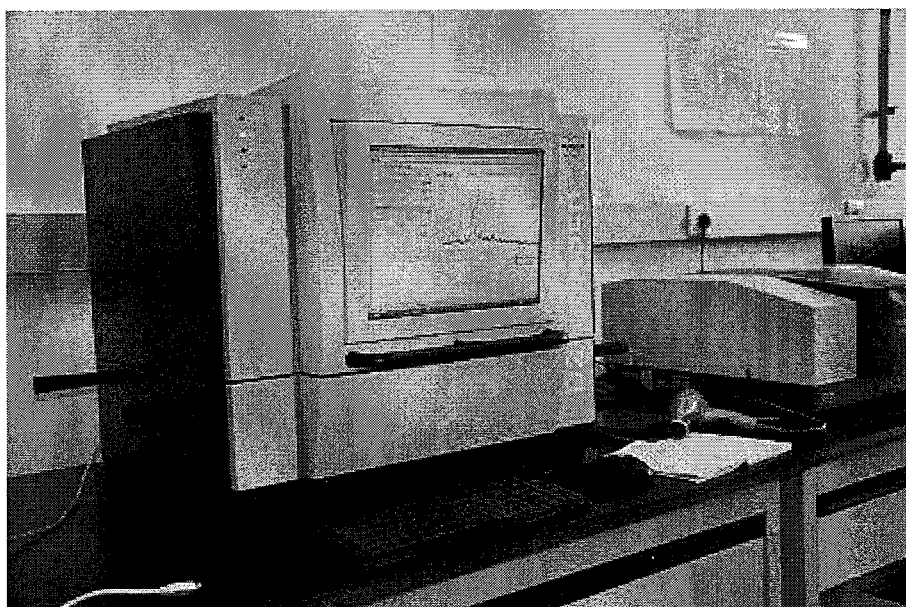


图 2.6. 粉末 X 射线衍射仪

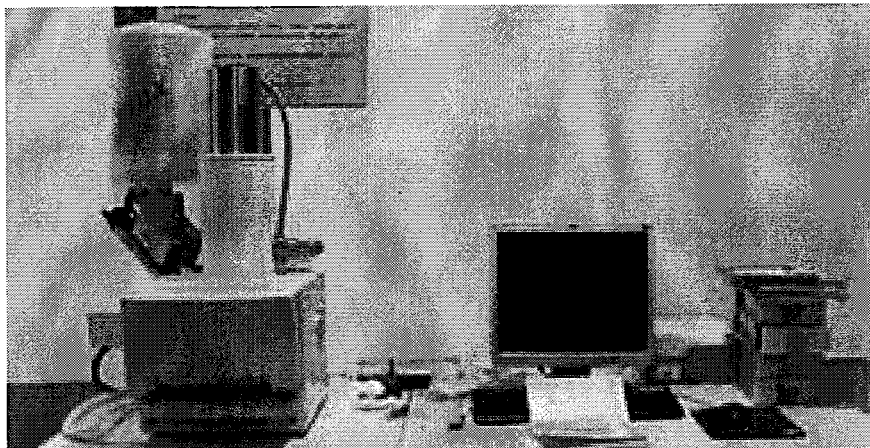


图 2.7. 能量色散 X 射线光谱仪(EDX)

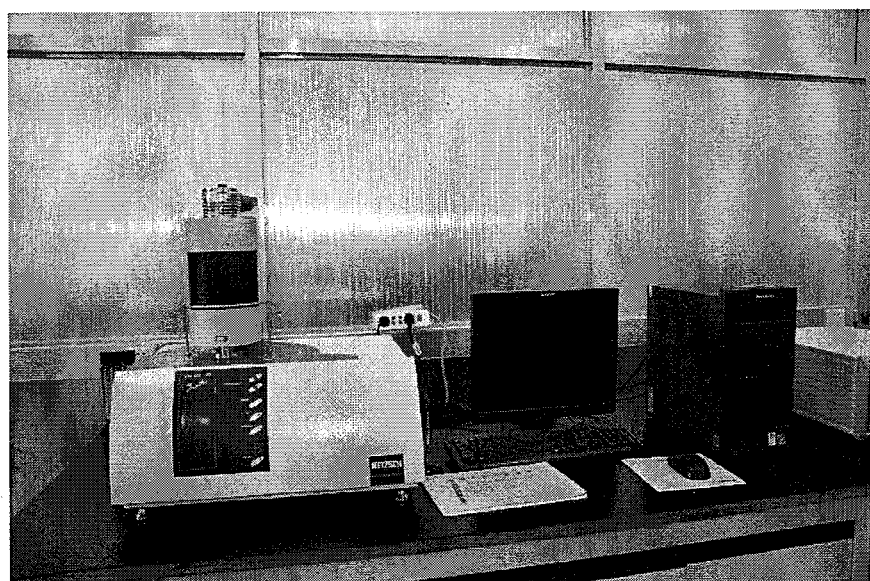


图 2.8. 热分析仪



图 2.9. UV-VIS-IR 测量仪

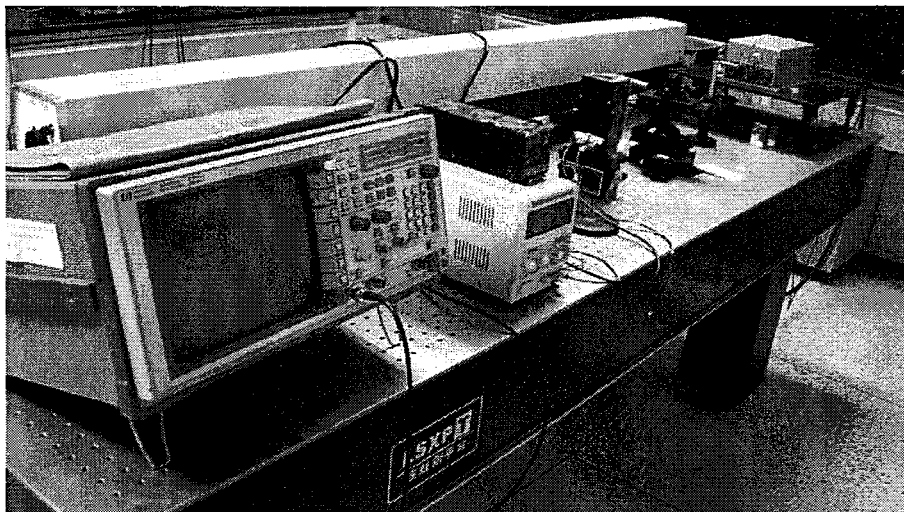


图 2.10. 粉末倍频测试仪

2.3 计算方法简述

随着现代硬件技术日新月异的飞速发展以及计算机大规模并行运算的实施，以量子力学为基础建立起来的计算材料学、计算物理、量子化学等分支学科，极大的促进了物理学、化学和材料科学的发展，为发展和设计新型材料提供了有效的理论基础和全新的研究方法。至此，计算材料学、传统理论学和实验科学成为人类认识自然、改造自然的三大方法。然而，现在传统理论模型复杂甚至尚未建立，短时间内难以取得重大的突破，实验测试手段一般比较苛刻并且费用昂贵，这导致传统理论学和实验科学这两种研究方法难以广泛展开。而基于固体能带理论的计算材料学，主要依赖于计算机硬件性能，不使用经验参数，根据量子力学基本原理，经过近似处理直接求解方程，得到固体材料的基本性质，从而来解释实验现象。与此同时，该方法也可以用来预测实验尚未合成的新材料，在基础研究层面有着广泛的前景。

2.3.1 密度泛函理论

传统的量子化学是通过求解薛定谔(Schrodinger)方程来得到体系的能量和基态性质。最经典的方法是 Hartree-Fock 方法，它主要基于三种近似，即单电子近似，非相对论近似以及绝热近似。^[114]然而这种直接求解薛定谔方程的方法需要计算大量的三中心，四中心积分，从而使得计算量十分巨大，损耗的时巨长，与此同时可

研究的体系也不大。另外，由于 Hartree-Fock 方法采用了单电子近似和平均场近似，而在多电子体系中波函数是不可以分离的，使用单电子近似会使计算结果产生精度的误差，这种误差我们称之为非动态的相关能，是一种长程效应，另外平均场近似忽略了电子之间瞬时的库仑相互作用，这种能量的误差我们称之为动态相关能，是一种短程效应，这两种效应使得计算结果的精度不太理想。^[115-117]

随着量子化学的发展，密度泛函理论应运而生，其计算速度和精度都有极大提高。^[118-120]相对于传统的 Hartree-Fock 方法求解波函数（拥有 $3N$ 个空间变量的多电子波函数和 N 个自旋变量），密度泛函理论利用电子密度为研究的基本量，仅用三个变量就可以确定体系基态的电子密度，这一处理极大的减少了超算中心计算机的任务量并提高了计算速度。另外，密度泛函理论对体系的相关能部分也有了专门的考虑，从而使得计算精度也远优于直接求解波函数的方法。本论文的所有工作都是基于密度泛函理论的计算，下面简单介绍一下密度泛函的基本概念和理论。

对于一个含 N 个原子核的体系，必然要处理 $N+N_z$ 个粒子之间的电磁相互作用。其系统哈密顿量(Hamiltonian)^[121]为：

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|R_i - R_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|}$$

其中，第一项是原子核的动能项，第二项是电子的动能，第三项描述的是核与电子之间的库仑相互作用能，第四项是电子-电子的排斥能，第五项是核-核的排斥能。由于精确求解该式困难，物理学家尝试引入一些合理的近似并建立了相关的理论。其中密度泛函理论是其中最成功，也是应用最广的。

密度泛函的基本理念起始于 Thomas 和 Fermi 提出的均匀电子气模型，又叫 Thomas-Fermi 模型。^[122,123]在这一模型中，电子不受任何外力，彼此之间也无相互作用，这是第一个纯粹基于密度而无须使用波函数的多体问题模型。从统计的角度，这 N 个电子体系的系统哈密顿量(Hamiltonian)可表示为：

$$E[\rho] = E[\rho] + \int \rho(r) v(r) dr + U_{ee}[\rho]$$

其中，第一项是动能，第二项是势能，第三项是电子间相互作用能，在 Thomas-Fermi 模型中为库仑作用能，而在 Thomas-Fermi-Dirac 模型^[124-126]中为库仑势和交换势的和。均匀电子气模型中电子密度的动能表达式：

$$T_{TF}(\rho) = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr$$

原子核与原子核外面的电子的库仑相互作用势为：

$$V_{ne}(\rho) = Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr$$

原子核外面的电子与电子的库仑相互作用势可以写为：

$$V_{ee}(\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr'$$

虽然整个体系的能量是电子密度的泛函，但研究表明其过于简单的表达不能给出有意义的结果。1964 年，提出 Hohenberg-Kohn 定理^[127,128]之后，密度泛函拥有了理论依据。对应地，其它可观测量也是基态电子密度的泛函，即：

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O(\rho)$$

进而系统能量也可以表示成：

$$\begin{aligned} H(\rho) &\equiv E_{V_{ext}}(\rho) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} + \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \\ &= F_{HK}(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \end{aligned}$$

以基态的密度作为基本变量，在给定的外势下，将体系能量进行优化，当其最小化之后得到的状态，就是基态，其能量为基态能量。Hohenberg-Kohn 定理虽然解决了电子密度如何计算基态分子性质的问题，但却没有指明在不知道体系波函数的情况下如何通过基态电子密度来计算体系的能量。

在 Kohn-Sham 提出的密度泛函基本框架下，^[129,130]多体问题简化成了电子在有效势场中运动的问题。其相应的 Kohn-Sham 哈密顿量就是：

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

其中，交换相关势能用电子密度表示为：

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\delta V_{xc}(\rho)}{\delta \rho}$$

多电子体系的电子密度表示为:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2$$

电子间库仑势能就为:

$$\hat{V}_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon} \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr'$$

所以典型的基于密度泛函理论的计算过程可以认为如下, 首先我们通过给定一初始的电子密度 ρ 作为初始化, 然后通过上述的公式确定库伦势和交换关联势, 从而确定体系的哈密顿量, 与此同时通过解单粒子的薛定谔(E. Schrödinger)方程:

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i$$

就可以得到一系列 ϕ , 重新根据密度计算 Kohn-Sham 哈密顿量和单粒子波函数, 此过程反复进行直至收敛。只有收敛后得到电子密度的才有其明确的物理意义。其过程可以用下面的流程图表示:

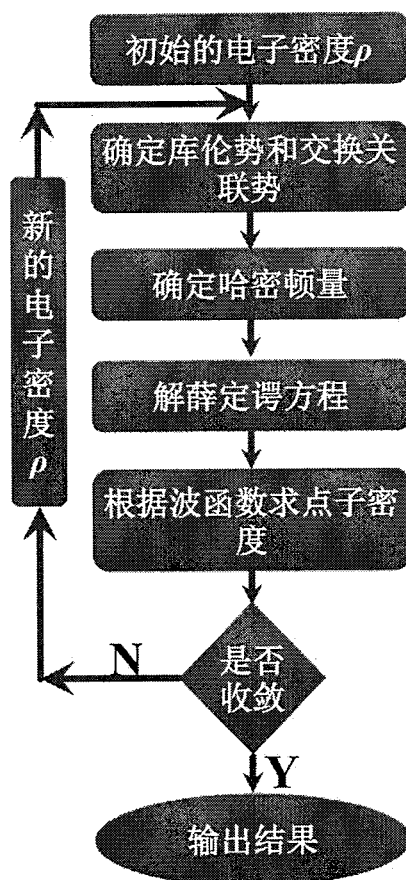


图 2.11. DFT 计算流程图

以密度泛函为基本框架,到目前为止,近似求解 Kohn-Sham 方程的方法层出不穷。这些方法主要包括四个方面:(1) 动能部分是否考虑相对论相应。对于轻元素可不考虑相对论相应,对于重元素或需要考虑旋轨偶合的体系必须要考虑相对论相应。例如, Wien2k 软件^[131,132]就可以考虑相对论效应。(2) 对库仑势能的处理方法。有赝势方法及全电子两个方案。VASP^[133]和 CASTEP 软件包^[134-136]使用的赝势方法, Wien2k 软件使用的是全电子方案。(3) 波函数使用的基组类型。常用的基组有:平面波基组(Plane-Wave 基组,采用该基组的软件有 CASTEP, VASP 等),^[137-139]原子轨道基组^[140](如 STO、GTO 基组,采用这个基组的软件有 Gaussian 等),^[141,142]数值轨道基组(Numerical,采用这个基组的软件有 DMOL 等)^[143-145]。近几年来还发展了各种线性标度的方法,也称为 $O(N)$ 算法^[146]。(4) 处理交换相关作用的方法。这是密度泛函理论的难点,目前并没有非常精确求解交换相关能的方法。最经典的近似求解交换相关能的方法有局域密度近似(LDA)等。^[147-150]在此基础上目前已经发展了很多形式的交换相关泛函。

以上这些近似方法在下面的图中进行了概括。

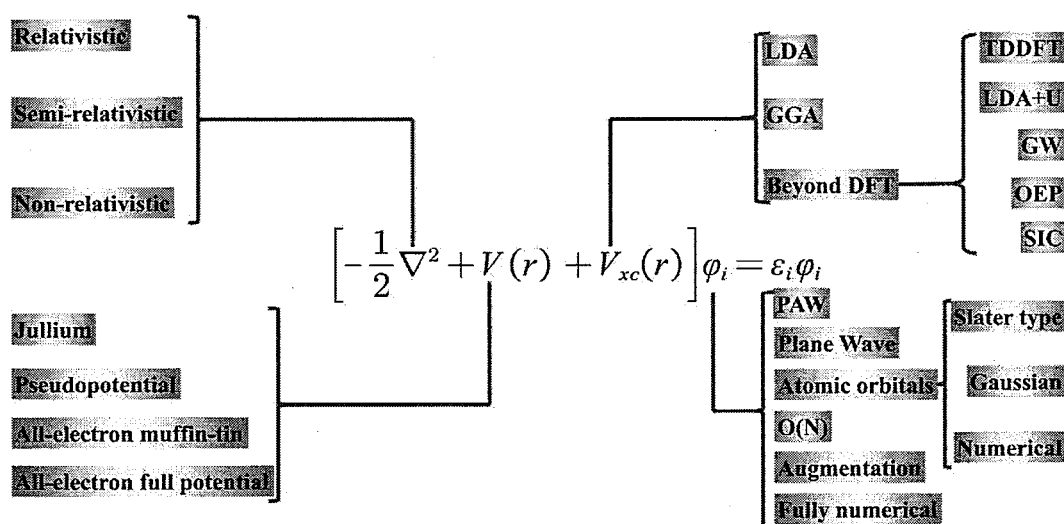


图 2.12. Kohn-Sham DFT 框架图

自从 1970 年以来,在计算中得到广泛应用的是密度泛函理论。其中在固体物理学密度泛函理论因其给出的非常令人满意的结果,目前是多种领域(化学,材料科学,生命科学,药物设计等)中电子结构计算的优先方法。尽管在某些方面不能给出足够精确的结果,如它不能恰当的描述分子间相互作用。与此同时,预测出来的半导体的能隙常常低估实际测量值,这是因为密度泛函理论描述的是电子的基态性质。考虑到随着密度泛函理论中近似部分不断被更好的交换相关模型取代,以及

多种超越密度泛函理论的提出,如准粒子格林函数(GW)方法,^[151,152] DFT+U,^[153,154] 含时密度泛函理论 (TDDFT),^[155] 随机相近似(RPA),^[156-158] 动力学平均场理论 (DMFT)^[159,160]等,对激发态的描述必然能获得更准确地半导体能隙。

2.3.2 光学性质计算方法简介

采用密度泛函(DFT)理论方法基于赝势平面波基组对化合物的电子结构和光学性质进行研究。计算中采用 PAW 型赝势^[161]和 PBE 型交换相关泛函^[162]并选取一定大小的平面波截止能量。在构型优化中,体系充分放开进行优化。在构型优化的基础上,进一步对化合物的线性光学性质进行研究。在线性响应范围内,由复介电函数 $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ 来描述晶体对光电场的线性响应。介电函数采用长度表象,^[163]其虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可表示为(原子单位):

$$\varepsilon_2^{ab}(\omega) = \frac{4\pi^2}{V} \sum_{nm,k} f_{nm} \frac{r_{nm}^a r_{mn}^b}{\omega_{mn} - \omega}$$

其中 $f_{mn} = f_n - f_m$ 为在布里渊区某个 k 点时,第 n 与 m 条能带的费米因子差值; ω_{mn} 为该布里渊区 k 点的第 m 与 n 条能带之间的能级差,即 $\omega_{mn} = \omega_n - \omega_m$ 。r 为位置矩阵元, V 为单胞体积,它与跃迁矩阵元 p 之间的关系为:

$$r_{nm}^i = \frac{-ip_{nm}^i}{E_n - E_m}$$

上式中 E 为相应能带的能级位置。可在已经求的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 基础上通过 Kramers-Kronig 变换求得介电函数的实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 。通过复介电函数,可以进一步得到体系的各种线性光学性质,包括消光系数(κ)、吸收系数(α)、折射率(n)、反射率(R)和复光电导率(σ)等。其中线性光学性质之间的关系如下:

$$n(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} + \varepsilon_1}{2}}$$

$$\kappa(\omega) = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1}{2}}$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\omega\kappa(\omega)}{c}$$

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}, \quad \sigma(\omega) = \sigma_1(\omega) + \sigma_2(\omega) = -i \frac{\omega}{4\pi} [\varepsilon(\omega) - 1]$$

对于二阶非线性光学性质，采用 Rashkeev 等人提出长度表象方法，^[163]在独立粒子近似的条件下，体系的二阶倍频系数表示为：

$$\chi^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \chi_e^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) + \chi_i^{abc}(-2\omega, \omega, \omega)$$

其中 χ_e^{abc} 反映双能级的贡献，反映带间跃迁的贡献；而 $\chi_i^{abc}(-2\omega, \omega, \omega)$ 包含了三条能带，则反映了三能级贡献。在零频时，可分别表示为：

$$\chi_e^{abc} = \frac{1}{V} \sum_{nml,k} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{\omega_{nm} \omega_{ml} \omega_{ln}} [\omega_n f_{ml} + \omega_m f_{ln} + \omega_l f_{nm}]$$

$$\chi_i^{abc} = \frac{i}{4V} \sum_{nm,k} \frac{f_{nm}}{\omega_{mn}^2} [r_{nm}^a (r_{mn;c}^b + r_{mn;b}^c) + r_{nm}^b (r_{mn;c}^a + r_{mn;a}^c) + r_{nm}^c (r_{mn;b}^a + r_{mn;a}^b)]$$

上式中坐标的广义算符 $r_{mn;a}^b$ 定义为：

$$r_{mn;a}^b = \frac{r_{nm}^a \Delta_{mn}^b + r_{nm}^b \Delta_{mn}^a}{\omega_{nm}} + \frac{i}{\omega_{nm}} \sum_l (\omega_{ln} r_{nl}^a r_{lm}^b - \omega_{nl} r_{nl}^b r_{lm}^a)$$

其中 $\Delta_{mn}^a = (p_{nn}^a - p_{mm}^a)/m$ 为第 n 与 m 条能带之间电子速度差。当入射光的频率发生改变时， χ_e^{abc} 和 χ_i^{abc} 的表达式分别为：

$$\chi_e^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{1}{V} \sum_{nml,k} \frac{r_{nm}^a \{r_{ml}^b r_{ln}^c\}}{(\omega_{ln} - \omega_{ml})} \left[\frac{2f_{nm}}{\omega_{mn} - 2\omega} + \frac{f_{ln}}{\omega_{ln} - \omega} + \frac{f_{ml}}{\omega_{ml} - \omega} \right]$$

$$\chi_i^{abc}(-2\omega, \omega, \omega) = \frac{i}{2V} \sum_{nm,k} f_{nm} \left[\frac{2}{\omega_{mn}(\omega_{mn} - 2\omega)} r_{nm}^a (r_{mn;c}^b + r_{mn;b}^c) + \frac{1}{\omega_{mn}(\omega_{mn} - \omega)} (r_{nm;c}^a r_{mn}^b + r_{nm;b}^a r_{mn}^c) \right. \\ \left. + \frac{1}{\omega_{mn}^2} \left(\frac{1}{\omega_{mn} - \omega} - \frac{4}{\omega_{mn} - 2\omega} \right) r_{nm}^a (r_{mn}^b \Delta_{mn}^c + r_{mn}^c \Delta_{mn}^b) - \frac{1}{2\omega_{mn}(\omega_{mn} - \omega)} (r_{nm;a}^b r_{mn}^c + r_{nm;a}^c r_{mn}^b) \right]$$

包括电子结构计算在内，整个计算流程如下所示：

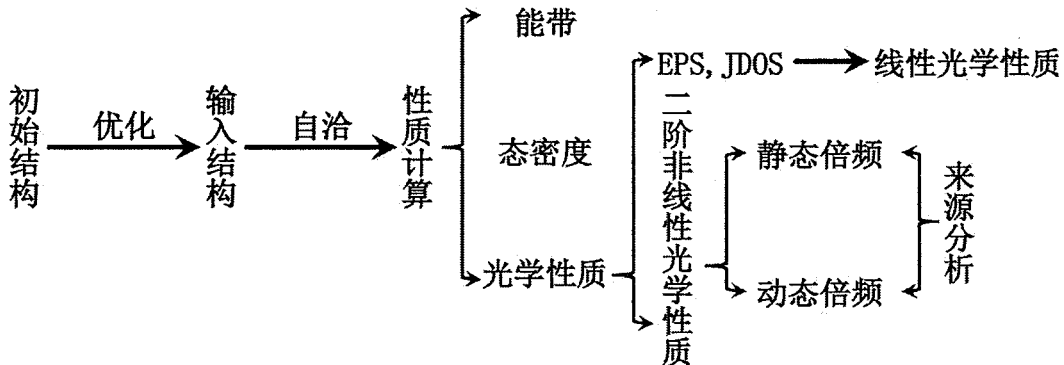


图 2.13. 性质计算分析流程图

2.3.3 分子动力学理论

基于经典的牛顿运动方程，我们在多粒子体系的不同状态中抽取样本，从而计算多粒子体系的构型积分，与此同时以构型积分的结果为基本依据研究多粒子体系物理性质，这种方法就叫做分子动力学。其基本思路是在给定的温度和边界条件下，根据设定好的相互作用势以及初始的原子坐标和速度求出模拟体系中每个原子的受力，通过求解运动方程得到下一时刻的原子坐标、速度和加速度等信息，如此反复循环一定的模拟步数后，对运动轨迹和各微观量做统计得到宏观的热力学、动力学和光学信息等。分子动力学模拟有如下这些基本的概念。

时间步长：指的是抽取样本的时间间隔，即模拟步之间的时间间隔。时间步长如何选取，对于要研究的体系非常重要。太长的时间，容易造成体系计算数据的溢出，而太短的话又会造成模拟搜索的过程不太完备。选择合适的时间步长要达到既提高计算效率又不失结果的准确性，时间步长通常不超过体系中最快运动周期的十分之一。

运动方程数值积分处理：实际计算机模拟方法是利用计算机高速运行的优点对许多运动方程离散化为有限差分方程，然后对它们进行积分处理，最常用的数值积分方法有 Verlet 算法，^[164]蛙跳 (Leap-frog)，^[165]Gear 算法，Velocity-Verlet 算法^[166] Beeman 算法^[167]和 Rahman 算法^[168]等。

边界条件：边界条件的种类有固定、自由和周期性等边界条件；周期性边界条件下，不仅要考虑体系内的相互作用，还要考虑最近邻镜像的作用；在低维化和含表面/界面的结构中可根据需求选用合适的边界条件。

系综：分子动力学中的系综用一定的约束条件来表示，使模拟体系得到一定的稳态；最常用的系综包括正则系综（等温等容 NVT 系综）、微正则系综（等温等能 NVE 系综）和等温等压（NPT）系综；^[169,170]常用的控温方法为 Nosé Hoover 法。^[171]

经验势函数：描述模拟体系中各原子间的相互作用。

平衡态分子动力学 (Equilibrium Molecular Dynamics, EMD) ^[172]是通过系统的平衡态得到系统的热导率。模拟都可以研究材料的声子输运性质。EMD 模拟热输运的理论依据是线性响应理论，Green-Kubo 公式^[173]给出了根据微观热流的关联函

数^[112]:

$$\kappa_{\alpha\beta}(\tau_m) = \frac{1}{Vk_B T^2} \int_0^{\tau_m} \langle \mathbf{J}_\alpha(\tau_m) \mathbf{J}_\beta(0) \rangle dt$$

式中 V 为模拟区域的体积, τ_m 为模拟到 m 步所用的时间, $\langle J_\mu(\tau) J_\nu(0) \rangle$ 是对平衡态求和, 系综平均热流 $\mathbf{J}$ 由下式给出:

$$\mathbf{J}(t) = \sum_i \mathbf{v}_i \varepsilon_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{r}_{ij} (\mathbf{F}_{ij} \cdot \mathbf{v}_i) + \frac{1}{6} \sum_{ijk} (\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{r}_{ik}) (\mathbf{F}_{ijk} \cdot \mathbf{v}_i)$$

其中, $\mathbf{J}$ 为 t 时刻沿 α 方向的热流密度。虽然这种方法更直观的模拟了实际系统和结构的热导传输。但是它忽略了声子的波动性。当声子的波长变得与器件的尺寸差不多时, 一些波的行为, 比如波相干, 共振隧穿对声子的作用就不能忽视。另外, 分子动力学计算过分依赖于经典势能的选取, 现在能精确描述某些体系的势能很少。

非平衡态分子动力学模拟 (Nonequilibrium Molecular Dynamic, NEMD)^[172] 非平衡导热过程是通过对系统施加扰动建立起来的, 然后根据傅立叶定律计算热导率。

2.3.4 形变势理论

1950 年, Bardeen 和 Shockley 为了解决非极化半导体的电荷输运问题提出了形变势理论。^[174] 晶体中存在着多种声子模式, 其中对于纵声学震动模式, 原子的位置在声子波传输的时候发生疏密的变化, 这引起能带的变化, 从而进一步导致在声学波传播方向的带边能量发生周期性的变化。与此同时这种变化可以看作是对电子附加了一个微扰势。这种由晶格形变引起的附加势, 通常称之为形变势。从而可知, 纵声学波主要是通过形变势与电子发生相互作用的。由于电子的群速度在室温条件下是 10^7 cm/s, 对应的波长为 7 nm, 远远大于晶格常数, 因此在非极化半导体中散射的主要贡献可以认为来源于声学波, 其它的可以忽略。

在计算声学波与电子的相互作用时考虑以下近似: 1. 声学声子能量在长波极限下远远小于电子能量, 是可以忽略的, 声学声子对电子的散射可以看作弹性散射;^[175,176] 2. 散射是各向同性的。而横声学波实际是一种切边波, 对原子的疏密变化影

响非常小，因此我们可以只考虑纵声学波对形变量的贡献，忽略横声学波的贡献；

3. 电荷移动方向与声子输运方向一致。因此在考虑了有效质量近似之后，二维体系的载流子迁移率可以用下列试表示：^[177-179]

$$\mu = 2e\hbar^3 C / (3k_B T |m^*|^2 E_1^2)$$

其中 $m^* = \hbar^2 [\partial^2 \varepsilon(k) / \partial k_x \partial k_y]^{-1}$ 是在运输方向的有效质量， T 是温度(300 K)。 E_1 是由纵声学声子引起的形变势，定义为 $\Delta E = E_1(l/l_0)$ ， ΔE 表示晶格拉伸引起能量带边变化的一阶微分常数。 C 是晶体的弹性模量，定义为 $C = [\partial^2 E / \partial \delta^2] / S_0$ ， E 是超晶胞的总能量， δ 是单轴应变力， S_0 是超晶胞在平衡条件下的面积。总能量和能带边缘位置随着外部压力变化是通过扩张超晶胞实现的。

2.3.5 拓扑 Z_2 不变量

对于时间反演不变的系统来说，处于时间反演对称的两个能带拥有相反符号的体能带陈数，导致其值为 0，因此，我们不能用传统的第一陈数来描述体系非平庸的拓扑性质。在 2005 年，Kane 和 Mele 提出：可以使用 Z_2 拓扑数来对时间反演不变的拓扑系统进行分类。^[71,180,181] 其中，当 $Z_2 = 0$ 表明该体系为普通绝缘体；当 $Z_2 = 1$ 表示该体系为拓扑绝缘体。因此，最直接确定一个绝缘体是否拥有非平庸的拓扑性质的方法是计算系统的 Z_2 拓扑数。

根据 Kane 和 Mele 提出的基于能带理论的计算方法， Z_2 拓扑不变量可以用下面的方程来定义：^[71,180,181]

$$\delta(k_i) = \prod_{n=1}^N \xi_{2n}^i (-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta(k_i) = \delta(\Gamma) \delta(M)^3$$

其中， $\delta(k_i)$ 是布里渊区中时间反演不变点的乘积， $\xi = \pm 1$ 是第 n 条占据能带在时间反演不变点处的波函数宇称， N 为占据能带个数。对于二维体系来说，总共有四个时间反演不变点，分别为一个 Γ 点和三个 M 点。这样我们就可以用简单的 v 值来衡量二维体系的拓扑性质。与陈数分类不同，这种分类因其在数学上是进行奇偶类 ($v = 0, 1$) 区分而被称为 Z_2 拓扑不变量。

2.3.6 计算软件简介

第一性原理计算涉及的软件有商业的，也有开源的，这里介绍重点介绍几种本论文涉及到的软件包。

(1) VASP (<http://www.vasp.at>), 是 The Vienna Ab initio Simulation Package 几个英文单词的给定, 是一个处理原子尺度材料模型的计算程序, 可以从第一性原理进行电子结构与量子力学分子动力学模拟的计算。^[139] VASP 可以通过密度泛函求解 Kohn-Sham 方程或者通过 Hartree-Fock 近似^[114]来求解 Roothaan 方程来解决薛定谔方程的多体问题。综合 Hartree-Fock 近似与密度泛函的杂化泛函也集成到软件中。另外, 多体微扰理论(二阶 Møller-Plesset)^[182,183]以及 GW 准粒子格林函数方法^[151,152]的计算现在也可以在 VASP 中实现。

在用 VASP 计算中, 单电子轨道、电子电荷密度与局域势函数是通过平面波基组的方式进行描述的。电子与核之间的相互作用是通过模守恒与超软赝势或者投影扩展波的方法进行表达。为了确定电子的基态, VASP 充分通过有效叠代矩阵对角的技术来处理。VASP 可以准确高效的计算出材料的力学、光学、磁学性质并进行从头算分子动力学的模拟。本论文主要用 VASP 来进行构型优化、光学、分子动力学模拟等计算。

(2) CALYPSO (<http://www.calypso.cn>), 是英文词组 Crystal Structure Analysis by Particle Swarm Optimization 的缩写, 是一个有效的结构搜索与预测的软件, 基于粒子群算法, 由吉林大学马炎铭课题组开发。^[184,185] 该方法的搜索, 只需要用户化合物的化学计量比, 就可以在给定的条件, 如压力与温度, 搜索预测稳定与亚稳定的晶体构型。当前, CALYPSO 可以搜索簇、^[186]二维层状材料、^[187,188]表面^[189]与三维的周期性晶体的稳定构型, 能够设计一些功能化材料, 如超硬材料、^[190]光学晶体等, 可以处理变组分的构型搜索。当前已经有与 VASP, CASTEP, Quantum Espresso, GULP, SIESTA 与 CP2K 兼容的接口。

(3) Quantum ESPRESSO (<http://www.quantum-espresso.org>), 也是一个基于密度泛函理论通过赝势平面波实现的量子化学软件包, 它可以方便对材料进行原子尺度的电子结构与材料性质的计算与模拟。^[191] 发展至今, QE 已经是多达近十几种计算

模块的集成包，相比其它第一性原理软件，它可以计算很多非常复杂的性质的材料，如超导、拓扑材料。QE 的开发遵守 GNU 自由软件的协议，所有从事第一性原理计算的研究者都可以对已经存在的模块进行改进或者新模块的开发做出贡献。

(4) Phonopy (<http://phonopy.sourceforge.net>), Phonopy 是晶体声子分析软件，由 python 语言实现。^[192]它是目前提供的接口有 VASP, Abinit, Pwscf, Siesta, Elk, FHI-aims, Wien2k, CRYSTAL，涵盖了常用的第一性原理软件来分析原子受力。它目前包含的主要功能有：声子色散谱和声子态密度分析；晶体的声子热力学性质，包括自由能，热容和熵；声子群速度；平局自由程；晶体不可约表示；准简谐近似得到的热力学性质，包括常压热熔，热扩散系数等。其计算流程如下图所示。

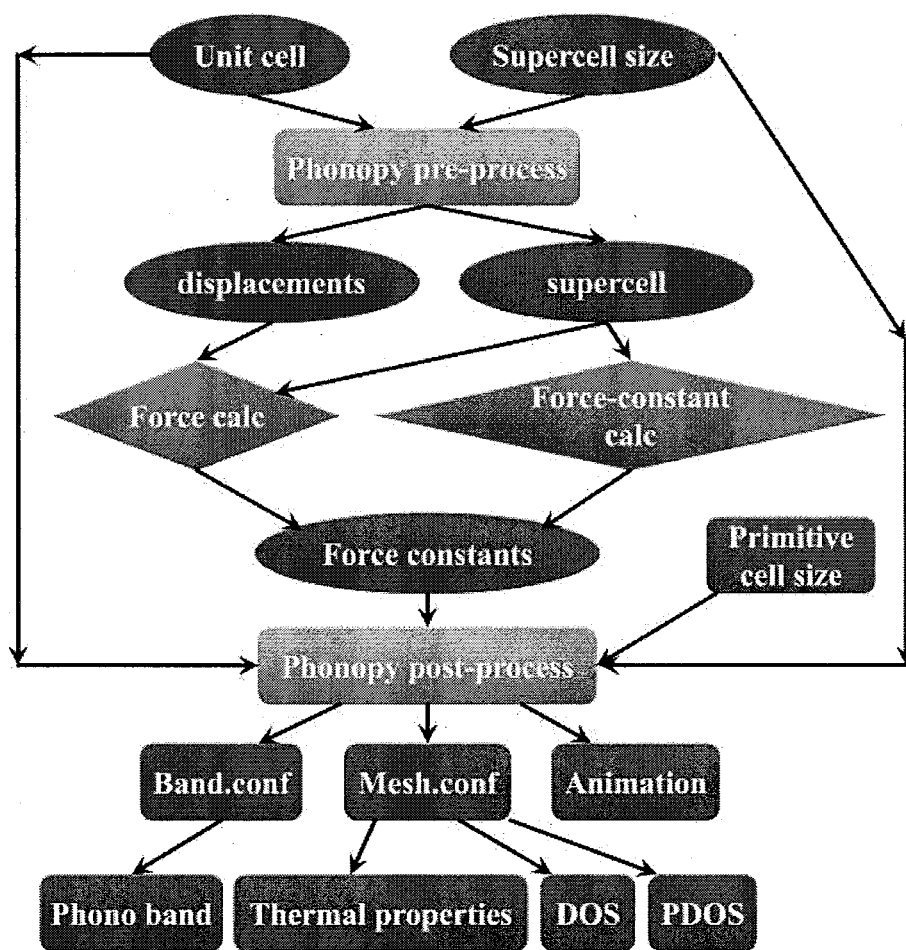


图 2.14. phonon 软件计算流程

第三章 二维 Mg_3N_2 和纳米管:优良的半导体材料

利用密度泛函理论和全局粒子群优化方法,我们预测了一种新的 Mg_3N_2 单层 ($\text{g-Mg}_3\text{N}_2$)六角晶格材料。该单层材料是直接带隙半导体,其计算得到的带隙值为 1.86 eV,接近单层二硫化钼的带隙值(1.90 eV)。在无限的二维平面内,每个 N 原子都采用 sp^2 杂化,与三个 Mg 原子成键,与此同时每一个 Mg 原子作为一个“桥梁”与两个 N 原子形成稳定的键。研究表明 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 不仅是动力学稳定,还能承受 2000K 的高温。更重要的是,由变形势理论计算可知,在室温下, $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的电子迁移率可以达到 $\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,空穴迁移率可以达到 $\sim 433 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,大于二硫化钼的载流子迁移率($60 \sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),与多层磷烯的载流子迁移率相当($\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)。由单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 卷起生成的纳米管是直接带隙半导体,不随纳米管的手性和半径变化。 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 及其纳米管的优良的半导体性能使其可能应用于场效应晶体管器件。

3.1 引言

自从成功剥离出单层石墨烯以来,^[193]科学家对二维材料展现出了浓厚的兴趣。其中二维材料拥有的低维材料属性,通常在三维材料中是看不到的。^[20,22]特别是二维半导体,因其存在本征的带隙,被认为可以应用于下一代更快和更小的场效应晶体管(FET)器件上。^[39,194]因此,当前最紧迫的任务之一是寻找一种优良二维半导体,可应用于场效应晶体管。

理想的二维半导体拥有合适的直接带隙,相当高的载流子迁移率,以及优异的稳定性。当前获得最多关注的二维材料仍是拥有较高载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)^[195]的石墨烯,然而零带隙的特点极大地限制了其进一步的应用,如场效应晶体管。除了石墨烯,单层过渡金属硫化物的典型代表,二硫化钼显示了可应用于场效应晶体管的潜在条件:^[194]合适的直接带隙(1.90 eV)和环境稳定。^[196]然而,二硫化钼本征载流子迁移率相对较低,这阻碍了它进一步应用于场效应晶体管。^[197]拥有独特皱结构的磷烯展显出固有的直接带隙(2.0 eV)和高的载流子迁移率,因此是一个优异的二维半导体材料。^[25,27]多层磷烯的场效应晶体管在实验室中已经合成出来并证实拥有较高的载流子迁移率($2 \times 10^5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$),^[25,68]然而当暴露在空气中时多层磷烯本质上的化学不稳定致使其性能快速下降。^[198]另外,磷烯独有的褶皱几

何构型不能严格限制载流子在二维表面移动。^[199]因此,探索具有优越的稳定性、高载流子迁移率和合适的直接带隙的绝对平面二维半导体是非常重要的。

最近,大量的研究已经证明,二维金属氮化物拥有丰富的功能,如电子、超导、光学、胞浆分离以及光催化等性能。这些化合物包括二维 NbN,^[200]YN,^[201]X₂N (X = Ca, Sr)^[202]等,可以属于矩形或六角晶格。此外,六角蜂窝形的 BeN₂ 单层^[203]是直接带隙半导体,拥有较高的载流子迁移率,计算表明其适合应用于场效应晶体管。然而含 Be 的化合物存在毒性,这不利于在实际设备中的应用。综上所述和最近关于金属氮化物的研究,^[204-207]我们试图设计一个新的二维金属氮化物,作为理想的半导体场可应用于场效应晶体管。由于碱土金属 Mg 电正性较强,容易失去外壳层的电子,在设计过程中,我们选择 Mg 作为供电子原子。同时选取电负性强的 N 原子提供空的 p_z 轨道,使其形成强的共轭体系,促使化合物稳定的形成二维平面。本文中,利用全局粒子群优化方法^[185]和密度泛函理论,^[139]我们成功预测了一种类石墨烯 g-Mg₃N₂ 六角晶格材料,并用声子谱和分子动力学模拟验证了它的稳定性。计算表明 g-Mg₃N₂ 是直接带隙材料,拥有很高的载流子迁移率 $\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$,比单层的 MoS₂ 大,^[46]与多层的磷烯一致。^[25]此外,由 g-Mg₃N₂ 单层材料卷曲而成的纳米管都是直接带隙半导体,与手性和半径无关。

3.2 计算细节

低能二维材料 g-Mg₃N₂ 是用 CALYPSO 软件搜索得到的。CALYPSO 软件^[184]是一个基于粒子群算法^[187]的有效的结构搜索与预测的软件,已经广泛用于预测高度稳定和亚稳态二维结构。^[208-212]几何构型优化,稳定性分析,电子结构计算均采用投影缀加平面波赝势 (PAW) 框架下的在固体材料中应用最广的密度泛函理论并通过通用的 VASP 计算模拟程序进行的。^[137,139,161,213]交换相关函数选取 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化的广义梯度近似(GGA)。在结构优化与和自洽场收敛计算中,500 eV 截止能量为平面波基组的设置,电子自洽阈值为 10^{-5} eV, k 点网格密度为 $0.02 \text{ \AA}^{-1}$,^[214]所有原子被允许弛豫直到原子受力小于 $0.02\text{eV}/\text{\AA}^{-1}$ 。在 Z 方向上的超晶胞长度取为 15 Å,以消除晶界及其低维材料重复单元之间的相互作用。由于常规 DFT 方法常常低估能隙,我们用屏蔽交换杂化密度泛函(HSE06)方法

[215,216]被来矫正 PBE 的能隙。通过基于密度泛函微扰理论^[217]的 PHONOPY 软件^[218]计算了 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的声子谱,以验证预测的 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的动力学稳定性。为了评估 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 热力学的稳定性,我们用在 NVT 系综中,用 Nosé 算法^[219]结合第一性分子动力学模拟详细研究了体系的熔点。

因为在室温下无机半导体的热电子波长接近第一布里渊区中心声子波长,^[175,176]所以可以通过形变势模型^[26,174]获得载流子迁移率。应用有效质量近似,二维材料的载流子迁移率^[177-179]可以用下面的公式表示:

$$\mu = 2e\hbar^3 C / (3k_B T |m^*|^2 E_1^2)$$

$m^* = \hbar^2 [\partial^2 \varepsilon(\mathbf{k}) / \partial k_x \partial k_y]^{-1}$ 是在运输方向的有效质量, T 是温度(300 K)。 E_1 形变常数, 定义为 $\Delta E = E_1(l/l_0)$, ΔE 表示的能量带边变化的一阶微分常数。 C 是晶体的弹性模量, 定义为 $C = [\partial^2 E / \partial \delta^2] / S_0$, E 是超晶胞的总能量, δ 是单轴应变力, S_0 是超晶胞在平衡条件下的面积。总能量和能带边缘位置随着外部压力变化是通过扩张超晶胞板实现的。所有的计算都是基于 DFT-PBE 实现的, 该方法已经成功地应用于计算石墨烯,^[177]磷烯^[26]和单层 MoS_2 ^[175]的载流子迁移率。应该注意到, 利用形变势模型计算的载流子迁移率是在理想条件下的估计。

3.3 结果与讨论

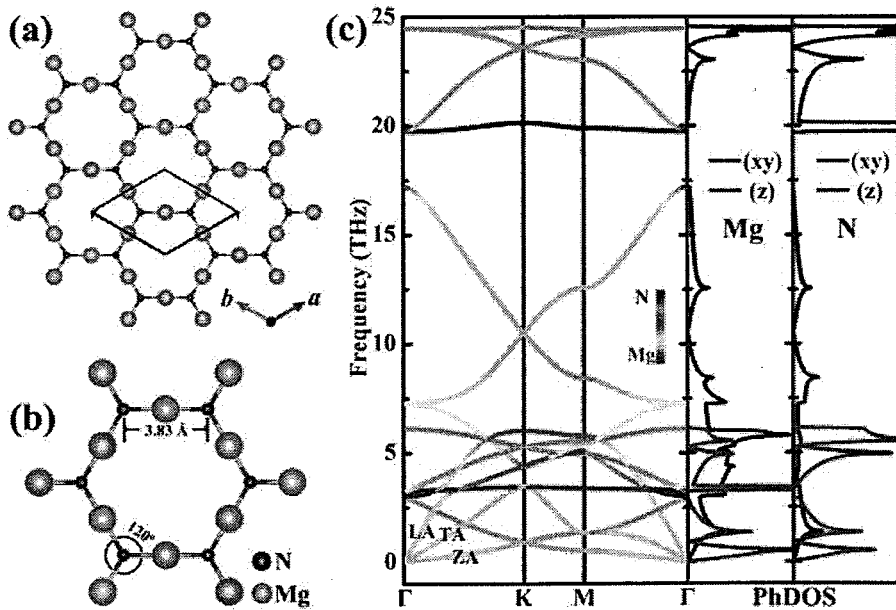


图 3.1. 单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的(a)俯视图, (b)局部图, (c)声子谱图和声子投影态密度

基于粒子群搜索的低能结构 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 如图 3.1 所示, 采用平面六角结构, 属于六方晶格, $P6/mmm$ (No. 191) 空间群, 晶格常数为 $6.6316 \text{ \AA}$ 。在 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 单胞中, 有一个独特的 Mg 原子(位点 3g)和一个独立的 N 原子(位点为 2d)。Wyckoff 位置为 3g 的 Mg 原子作为“桥梁”连接两个 N 原子形成稳定的共价键, 每个 N 原子采取 sp^2 杂化与三个 Mg 原子相连, Mg-N 的键长为 $1.91 \text{ \AA}$ 。结构的演变可以看作是“桥梁”Mg 原子插入扩大的氮烯^[220]的过程。这就使得 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 具有直径为 $6.63 \text{ \AA}$ 周期性分布的孔径, 类似结构如 Hg_3As_2 和 Zn_3N_2 也有报道。^[221,222]

为了评估 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的稳定性, 我们首先计算了化合物的结合能, 定义为 $E_{\text{coh}} = (E_{\text{Mg}_3\text{N}_2} - n_{\text{Mg}}E_{\text{Mg}} - n_{\text{N}}E_{\text{N}})/(n_{\text{Mg}} + n_{\text{N}})$, E_{Mg} , E_{N} 和 $E_{\text{Mg}_3\text{N}_2}$ 为 Mg 原子, N 原子和 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 单层的能量。 n_{Mg} 和 n_{N} 为 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 单胞内 Mg 原子和 N 原子的数目。 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的结合能是 -2.86 eV/atom 。作为比较, 我们用同样的设置计算了体相 Mg_3N_2 ^[223] 的结合能, 其值为 -2.87 eV/atom 。非常小的能量差表明体相和单层 Mg_3N_2 稳定性很相近。为了进一步探究实验合成的可行性, 我们计算了 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的形成能, 计算值为 0.07 eV/atom , 这意味着实验合成 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 是吸热过程, 可以通过将 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 单层放在一个适当的衬底, 就如同 MC ($M = \text{Ti}, \text{Zr}$) 可以用石墨烯作为衬底。^[224,225]

$g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的声子谱如图 3.1 所示, 其颜色由 Mg 和 N 原子贡献决定, 计算保证优化的结构位于势能面最低点。在整个布里渊区, 没有观测到负的声子振动模式, 表明 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 在低温条件下是动力学稳定的。在低能区, LA 和 TA 声子曲线是线性的, ZA 声子曲线是二次抛物线, 这种现象在低维材料中是常见的。^[226-228]从声子投影态密度中可知, 在低能区特别是 Γ 点附近, 声子态密度主要由 Mg(z) 和 N(z) 的振动引起的; 当远离 Γ 点时, 声子态密度来源于 xy 方向的振动开始增加。从 6THz 到 25THz 区间, 声子态密度主要由 Mg 和 N 原子在 xy 方向的振动引起的, 这与石墨烯类似,^[229]不同于 MoS_2 ,^[228] 这样的振动源于强烈的共轭 π 键, 有利于二维结构的稳定。有趣的是, 在整个振动区间, 有来自 Mg 原子 z 方向或 N 原子 xy 方向的独立振动曲线, 这主要是由于 Mo 和 N 原子的配位环境不一样而引起的。

为了评估 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的机械稳定性, 我们计算了它的弹性常数: $C_{11} = C_{22} = 40.4 \text{ N/m}$, $C_{12} = 32.4 \text{ N/m}$, $C_{66} = 4.0 \text{ N/m}$, 明显小于石墨烯 ($C_{11} = 358.1 \text{ N/m}$, $C_{12} = 60.4 \text{ N/m}$)。^[230] 这么小的弹性常数表明 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 拥有相对良好的弹性性能, 容易卷曲成

纳米管。六方晶系的稳定标准定义如下: [231]

$$C_{11} > |C_{12}|, C_{44} > 0, C_{66} > 0, 2C_{13}^2 < C_{33}(C_{11} + C_{12})$$

对于二维材料, 只用满足第一条和第三条判断标准就可以了。为了评估 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的热力学稳定性, 我们利用从头开始算分子动力学(MD)模拟了 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 在 2000 K 和 2500 K 时间为 5 ps 内的结构变化。可以看到在 2000 K 模拟后, 化合物的结构没有发生很大的变化。而 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 在 2500 K 模拟后显示严重的几何畸变。因此 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 估计的熔化温度是 2000 至 2500 K, 这表明 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 在高温下稳定性也非常好。

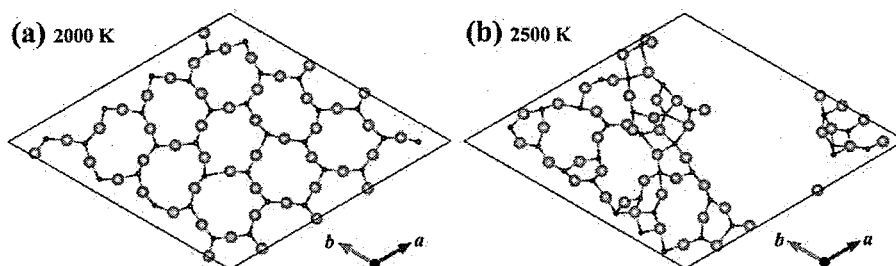


图 3.2. 单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 在 2000K 和 2500K 热动力学模拟后的结构图

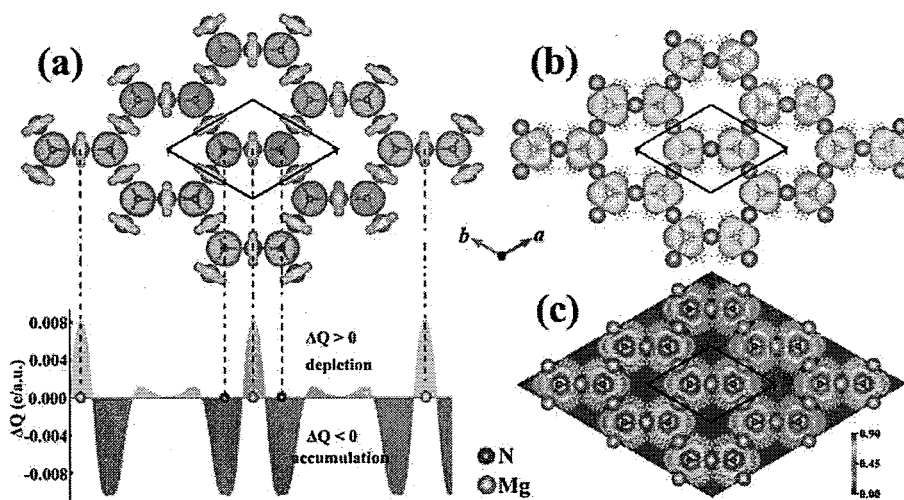


图 3.3. 单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的差分电荷密度图, 三维局域电荷密度图和其切面

为了探究 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的化学键特征, 我们基于密度泛函计算了电荷密度差及其在 xy 平面的投影(ΔQ)。图 3.3 可以明显看出电子丰富的 N 原子区域和电子不足 Mg 原子区域。可以清楚地看到电子主要从 Mg 原子转移 N 原子。基于 bader 分析, [232,233] 每个 Mg 原子失去 1.51 个电子, 电负性较强的 N 原子获得 2.27 个电子。因此 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的分子式可以写成 $(\text{Mg}^{+1.51})_3(\text{N}^{-2.27})_2$, 表明电子主要由 Mg 原子通过 Mg-N 键相互作用转移到 N 原子上。电子局域函数(ELF) [234] 可以很好的描述分子和固体材料电子分

布情况,可以用来分析化学键成键方式和化合物稳定存在的机理。为了分析 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 二维材料平面内 Mg 原子和 N 原子的成键机理,我们计算了 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 三维局域电荷密度图和其切面,如图 3.3 所示。通常 ELF 的值在 0 到 1 之间,取上限值 1 表示电子完全局域化,而 0 值可能表示电子完全离域化或该处没有电子,而 $\text{ELF} = 0.5$ 这个中间值则表示该处电子形成了类似于电子气的电子对分布。对于二维材料 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 来说,电子主要集中在 N 原子周围和 Mg-N 键之间,其 ELF 值大概为 ~ 0.8 。除了蓝色区域中心的六角形框架, Mg 原子周围的区域在颜色对应的 ELF 值也为 ~ 0.0 ,这意味着在 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 中 Mg 原子是缺电子的。这中电子转移机制赋予了 N 的 π 轨道完全被电子填充,从而促使二维材料有很高的稳定性。

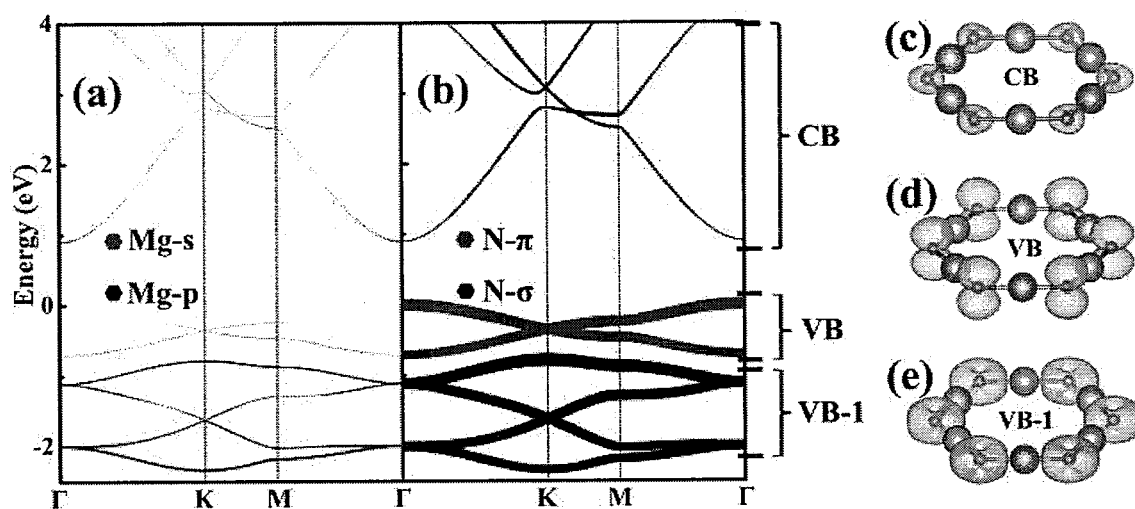


图 3.4. 单层 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的能带图和局部电荷图

图 3.4 所画的是 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的能带示意图,其中颜色和点的大小表示不同轨道对能带的贡献权值。显然, $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 是直接带隙半导体,其价带顶(VBM)和传导带低(CBM)都位于 Γ 点。基于 PBE 的计算, $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的带隙为 0.90 eV,利用 HSE06 纠正其带隙,得到的值为 1.86 eV,这与二维 MoS_2 的带隙值(1.90 eV)相近。在费米能级附近,前线轨道主要来源于 N 原子 s 和 p 轨道的贡献。更具体地说, CB 和 VB-1 主要是由 N 原子的 s 轨道组成, VB 主要是由 N 原子的 p 轨道组成。相应的前沿轨道在费米能级附近的三个区域的真实空间电荷分布如 4.4 所示。富电子的 N 原子引起电子完全填充的 p 轨道,致使平面(xy)振动形成杂交轨道,这点可以从上文的声子态密度中看出,同时这也对 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 的热稳定性起着非常重要的作用。

为了直观的展示载流子沿 $g\text{-Mg}_3\text{N}_2$ 扶手形 (x) 和锯齿形 (y) 方向的情况,重新

建立了 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的正交超晶胞模型, 如图 3.5 所示。空穴和电子的有效质量分别为 $2.893 m_e$ 和 $0.427 m_e$ 。两个方向能量随应力的曲线如图 3.5 所示, 平面内的弹性常数分别为: x 方向 56.83 N/m , y 方向 57.13 N/m 。带边随单轴应变的变化表明电子和空穴展现出完全不同的情况(图 3.5 e 和 f)。电子的形变势是 2.096 eV (x 方向)和 2.090 eV (y 方向)。令人惊讶的是, 空穴的形变势是非常的小为 0.472 eV (x 方向)和 0.476 eV (y 方向), 远远小于单层 MoS_2 (5.3 eV), $^{[175]}$ 石墨烯 (5.0 eV), $^{[177]}$ 石墨炔 (2.9 eV) $^{[177,179]}$ 和 h-BN (5.0 eV) $^{[235]}$ 的值, 与单层的磷烯 (0.15 eV) $^{[26]}$ 一致。这些结果可以用 VB 区域真实空间电荷分布图来解释, 如图 3.4d 所示, 可以看到 N 原子的 p_z 轨道波函数重叠度很低。这表明 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 能带中 VB 区域不容易受到结构形变的影响, 这和磷烯是一样的。 $^{[26]}$

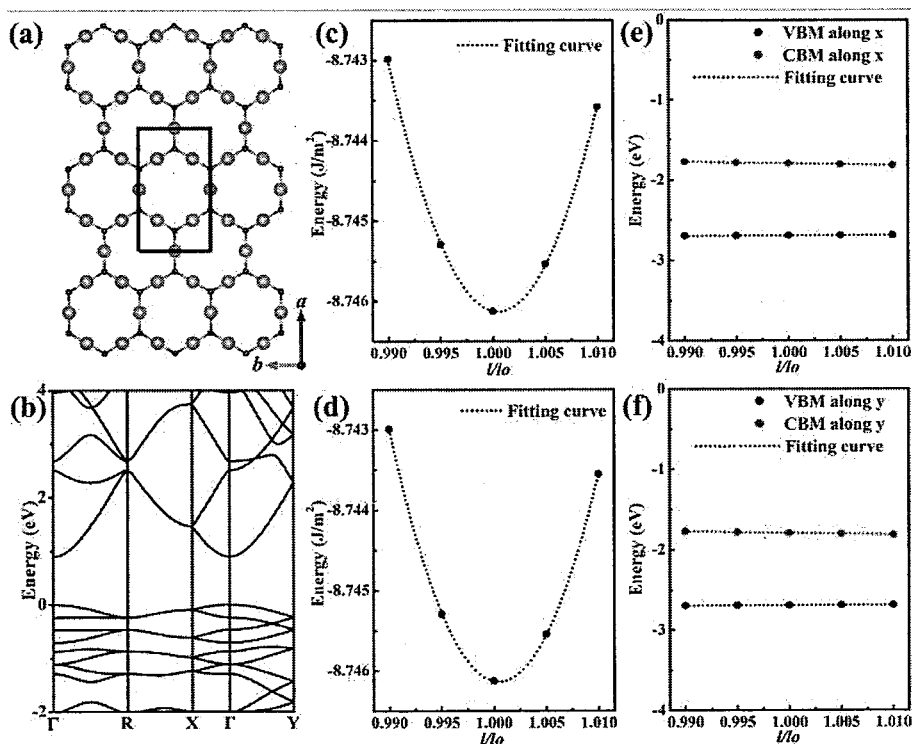


图 3.5. 单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 超胞的结构图、能带图、能量随应力的变化图以及能带位置随应力的变化图

由形变势模型计算可知, 电子迁移率是 $1009 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (x 方向)和 $1020 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (y 方向)。空穴迁移率为 $433 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (x 方向)和 $428 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。电子和空穴迁移率之间的差异可以归因于不同的有效质量和形变势常数。由此可知, $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的载流子迁移率 ($428 \sim 1020 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) 大于单层二硫化钼的载流子迁移

率($60 \sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)和多层黑磷的载流子迁移率相当。尽管由形变势模型计算的载流子迁移率忽略了光学声子散射, 杂质散射和底物诱导散射的影响, 但是它的结果是可靠的, $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 内在的载流子迁移率大于二硫化钼单层。

沿特定的方向卷曲 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 构造纳米管是行之有效的方法。^[236]如图 3.6 所示, 我们系统地分析了两种代表性的纳米管, 锯齿形(n, n)和扶手形($2n, n$)纳米管。纳米管的半径对于其卷曲能有着重要的影响。卷曲能的定义为纳米管和二维材料 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 的能量差。 (n, n) ($3 \leq n \leq 8$) 形和 $(2n, n)$ ($2 \leq n \leq 6$) 形纳米管的卷曲能随着半径变化的曲率为正值, 符合 $1/R^2$ 的函数关系, 遵守经典的弹性理论,^[237]类似于碳纳米管。^[238]此外, 半径大于 $3.2 \text{ \AA}$ 的纳米管有比碳纳米管,^[237]磷纳米管,^[239,240]碳化硅^[241]和硅纳米管^[242,243]小的卷曲能, 这使得 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 容易卷曲成为稳定的纳米管。

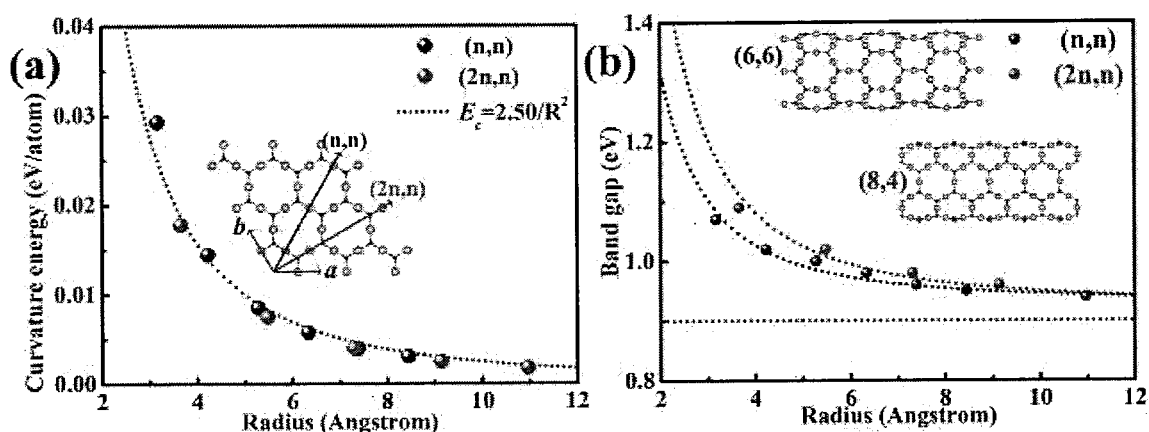


图 3.6. 单层 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 纳米管卷曲能随半径变化图, 纳米管能隙随半径变化图

图 3.6b 显示了 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 纳米管带隙和半径的依赖关系, 计算表明 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 纳米管都是半导体, 类似于 BN 纳米管,^[244]磷纳米管,^[239] g-SiC_2 纳米管。^[36]当 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 纳米管的半径大于 $10.0 \text{ \AA}$, 带隙接近常值, 不随纳米管的手性和半径而变化。更重要的是, 无论卷曲方向和半径如何变化, 纳米管都是直接带隙半导体, 类似于 g-BeN_2 纳米管,^[203]意味着 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 纳米管有着很好的光吸收效率。

3.4 总结

使用粒子群优化算法和第一性原理计算, 我们预测一种六角晶格的单层金属氮

化物 ($\text{g-Mg}_3\text{N}_2$), 计算表明它是动力学和热力学稳定的。电子完全填充的 p 轨道和电子转移促使二维平面稳定存在。 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 是直接能隙, 其值为 1.86 eV 与二硫化钼的带隙值(1.90 eV)接近。 $\text{g-Mg}_3\text{N}_2$ 在室温下的本征载流子迁移率可以达到 $\sim 10^3 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, 远大于二硫化钼的迁移率($60 \sim 200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), 使它非常有可能应用于下一代场效应晶体管。锯齿形和扶手形纳米管都是直接带隙半导体, 不随纳米管手性和半径变化。我们的研究结果极大地丰富的二维材料, 促使低维材料的进一步应用。

第四章 新颖二维拓扑绝缘体 MoS₂ 的第一性原理研究

众所周知, MoS₂ 是一种良好的半导体, 广泛用于光电器件。我们利用基元组装的方法结合第一性原理计算, 提出了一种新的由四元环和六元环构成的二维 MoS₂ 结构。该结构具有六方对称性, 俯视图与 graphenylene 相似, 因此简称为 g-MoS₂。详细的能带计算表明该化合物呈现 Parabolic 半金属特性, 进一步的拓扑 Z_2 指数和拓扑边缘态计算证实 g-MoS₂ 是本征的拓扑绝缘体, 其非平凡的拓扑带隙为 109 meV, 超过了已经报道的 1T'-MoS₂ (80 meV) 和 so-MoS₂ (25 meV), 这足以实现室温的应用。同时其拓扑特性在压缩 4%到拉伸 3%范围内的晶格应变下保持不变, 并存在金属 $d-d$ 能带反转。这些结果对全面理解 MoS₂ 构型及有关物性具有重要的科学意义, 并将激发有关实验工作的开展。

4.1 引言

二维拓扑绝缘体拥有受时间反演保护的无间隙的拓扑边缘态, 完全刷新我们对于材料的认知, 同时也因其无与伦比的应用前景给材料科学带来一场新的革命。^[20,21,71,193,203]二维材料的拓扑边缘态, 伴随着量子霍耳效应, 比三维的拓扑绝缘体更稳定, 因而更适合应用于相干自旋传输的电子器件。大量的研究投入在探索新颖的二维拓扑绝缘体当中, 已经成功发现了大量的单层或多层范德华晶体, 比如石墨烯,^[22]硅烯,^[245,246]锗烯,^[247]锡烯,^[248]BiSb 合金,^[73]BiTeCl 晶体,^[249]V₂-VI₃ 材料(Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ 和 Sb₂Te₃)^[250]等。然而迄今为止由于弱的自旋耦合效应, 所知道的拓扑绝缘体包括 HgTe/CdTe^[75]和 InAs/GaSb^[251]量子井都是在极低的温度和超高的真空度下观测到的。为了进一步探索能够在室温条件下应用的二维拓扑材料, 有必要设计新的拓扑绝缘体以克服热振动。运用第一性原理, 大量的精力已经投入到设计新型的量子霍耳效应绝缘体, 发现了大量的拓扑绝缘体候选物, 如 ZrTe₅,^[252]ZrBr,^[253]二维 III-Bi 化合物,^[254]甲基化的化合物 (Bi 双层, ^[255]GeCH₃^[256]), 卤素化的化合物(如 X₂-GeSn, ^[257]GeX, ^[258]X-stanene, ^[259]Bi₄F₄, ^[260]Bi₄Br₄, ^[261]BiX/SbX, ^[262]GaSbCl₂^[263])。尽管很多已经报道化合物的带隙可以实现室温下的应用,^[255,259-261,263]但是这些化合物在实验上还没有合成。因此, 在实验上和理论上探索能够室温应用的大带隙材料仍然是必要的。

MoS₂, 过渡金属硫化物中研究最多的一个例子, 因为它有良好的半导体特性和在电子、光学、^[264]催化^[265]和润滑剂^[266]等方面潜在的应用, 受到了大量的关注。而单层的 MoS₂, 由于量子尺寸效应表现出更有趣的属性, 比如它较强的光致发光特性, ^[267]直接带隙(~ 1.8 eV), ^[194,268]相对较高的载流子迁移率^[45]和开/关速率高^[39,269]等。单层二硫化钼理论和实验研究揭示了其未来在纳电子学的无穷应用潜力。

近来, 预测出来具有四元环和八元环构造的 MoS₂ (so-MoS₂)^[50-53]具有狄拉克费米子的能带结构, 与常规的石墨烯 *p-p* 能带反转不同, so-MoS₂ 具有本征的 *d-d* 能带作用, 其费米群速度为 $2.3 \sim 2.4 \times 10^6$ m/s, ^[50]于石墨烯的费米群速度相当。此外, 一种新型的认为过渡金属硫化物 1T'-MoS₂, 内部的晶格扭曲可以在金属 *d* 轨道和硫属原子 *p* 轨道之间引起本征的能带反转。^[48,49]这些研究极大丰富了过渡金属硫化物的物理性质, 并且为探索高性能拓扑绝缘体材料提供了思路。于此同时, 大量关于 MoS₂ 晶界的研究证实四, 五, 七和八元环可以在单层 MoS₂ 中存在。^[270-272]受到以上研究的启迪, 我们设计了一个新的二硫化钼同素异形体(表示 g-MoS₂), 其主要由四边形和六边形 MoS₂ 单元构成。基于密度泛函理论(DFT)方法, 我们从理论上研究了单层 g-MoS₂ 的结构、稳定性和电子性质。这种新的量子霍尔绝缘子是由拓扑边缘状态和 Z₂ 拓扑不变量验证。四元环和六元环的定向排列为设计可应用的二维拓扑材料展示了一个可行的方法。

4.2 计算方法

基于密度泛函理论并通过 VASP^[139]计算模拟程序, 我们研究了所预言结构的几何构型, 稳定性, 电子结构。我们选取了投影缀加平面波赝势 (PAW) 和 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化的广义梯度近似(GGA)进行计算。^[161,213]在结构优化与和自洽场收敛计算中, 500 eV 为平面波基组的截止能量, 电子自洽阈值为 10^{-6} eV, *k* 点网格密度为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$, 所有原子被允许弛豫直到原子受力小于 $0.01 \text{ eV/\AA}^{-1}$ 。在 *Z* 方向上的超晶胞长度取为 $15 \text{ \AA}$, 以消除晶界及其低维材料重复单元之间的相互作用。由于常规 DFT 方法常常低估能隙, 我们用屏蔽交换杂化密度泛函(HSE06)方法^[215,216]来矫正 PBE 的能隙。通过基于密度泛函微扰理论^[217]的 PHONOPY 软件^[218]计算了结构的声子谱, 以验证预测结构的动力学稳定性。为了评估体系的热力学稳

定性，我们用在 NVT 系综中，用 Nosé 算法^[219]结合第一性分子动力学模拟详细研究了体系的熔点。我们使用 vesta 软件^[273]进行画图 and 模拟。

4.3 结果与讨论

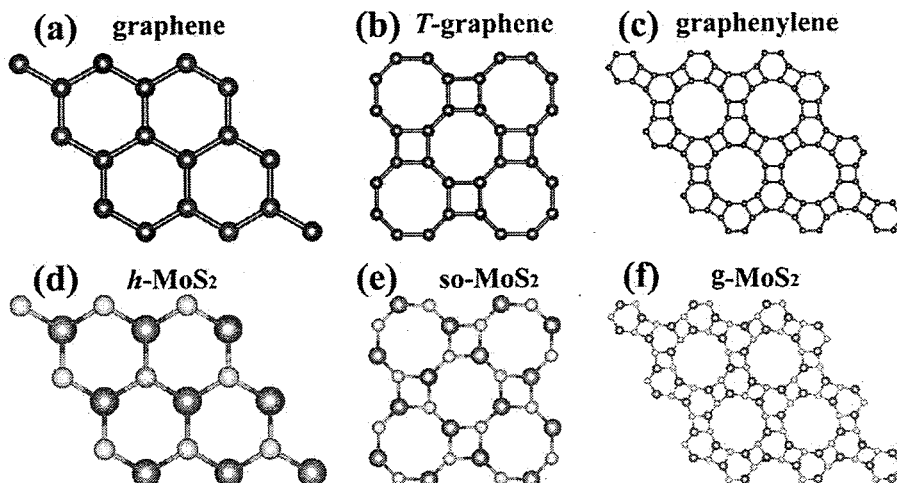


图 4.1. (a) graphene, (b) T -graphene, (c) graphenylene, (d) h - MoS_2 , (e) so - MoS_2 , (f) g - MoS_2

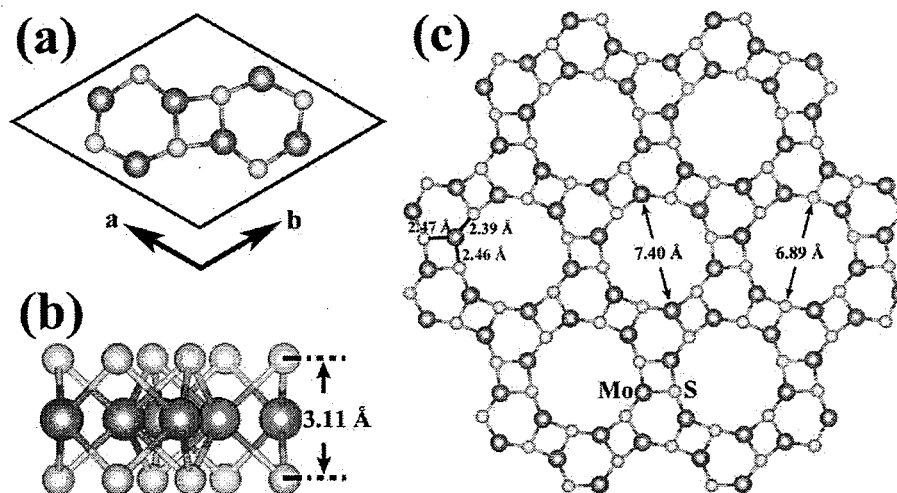


图 4.2. 优化后 g - MoS_2 的构型

新型的二维 MoS_2 ，俯视图与 graphenylene^[274]相似，是由重复的 MoS_2 四元环和六元环的有序排列而成的（标记为 g - MoS_2 ）。在 g - MoS_2 单胞中包含两个 MoS_2 六元环和一个 MoS_2 四元环，该二维晶体位于六方空间群， $P\bar{6}m$ (no. 175)，晶格常数为 $8.803 \text{ \AA}$ 。这种特有的结构促使 g - MoS_2 拥有三种不同的 Mo-S 键长，其值分别为 $2.39 \text{ \AA}$ ， $2.46 \text{ \AA}$ 和 $2.47 \text{ \AA}$ ，也意味着四-六元环特有的拓扑结构会引起严重的结构扭曲。与其他的 MoS_2 单层一样，Mo 原子层通过 S-Mo-S 键夹在两个 S 原子层中间。所有

的 Mo 原子都是八面体配位坐标与六个 S 原子相连。如图 4.2 所示, 我们计算了单层 MoS_2 的厚度, 其定义为两个 S 原子层的距离。对比前人的工作,^[50]h- MoS_2 , so- MoS_2 和 g- MoS_2 的原子层厚度分别为 3.13 Å, 3.12 Å 和 3.11 Å。

为了定量的分析结构的稳定性, 我们首先计算了化合物的形成能, 其定义如下: $E_{\text{form}} = (E_{\text{total}} - n_{\text{Mo}}E_{\text{Mo}} - n_{\text{S}}E_{\text{S}})/(n_{\text{Mo}} + n_{\text{S}})$, 其中 E_{total} 是单层 MoS_2 的能量, E_{Mo} 和 E_{S} 是孤立 Mo 原子和 S 原子的能量。我们的计算显示 g- MoS_2 的形成能为 -4.79 eV, 在能量上是利于合成的。作为对比, 我们同样计算了 h- MoS_2 和 so- MoS_2 的形成能, 其值分别为 -5.08 eV 和 -4.80 eV, 和文献报道中的值是一致的,^[50]计算结果表明 g- MoS_2 和 so- MoS_2 有相似的结构稳定性。另外图 4.3 的声子谱和声子态密度同样表明 g- MoS_2 结构是稳定的。从声子谱中, 我们可以看到在高对称 K 点处线性相交的声子带, 这在六角晶体中是常见的。在整个布里渊区没有观测到虚频, 这可以认为晶体在低温下是动力学稳定的。在声子谱中存在较高的光学支, 也是结构稳定的有力正据。我们发现 g- MoS_2 的最高的声子能带频率为 442 cm^{-1} , 与 so- MoS_2 的频率值 (444 cm^{-1}) 接近, 小于 h- MoS_2 的频率值 (462 cm^{-1}), 表明它们拥有相似的稳定性。图 4.3b 显示了能量随模拟时间的变化图。在 500 K 温度下 5 ps 后, 我们发现没有结构扭曲, 能量的振动值在整个模拟过程中维持在一个常数, 证明 g- MoS_2 在室温条件下是稳定的。

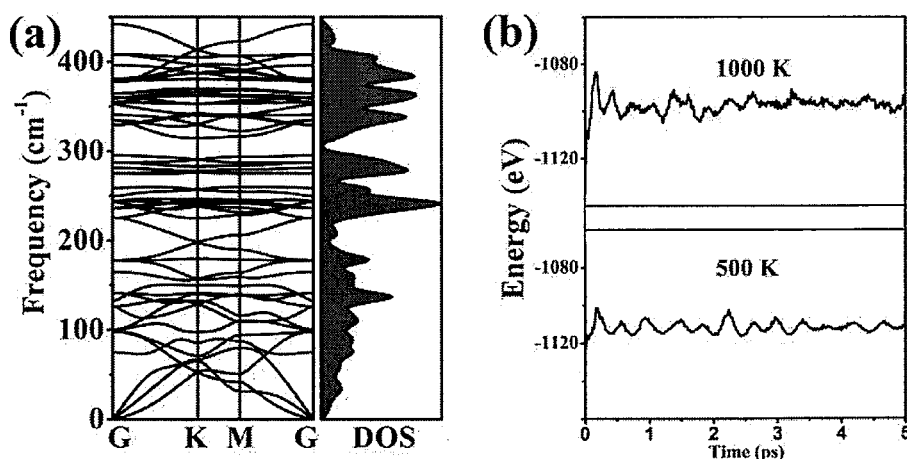


图 4.3. g- MoS_2 的声子谱图和声子态密度

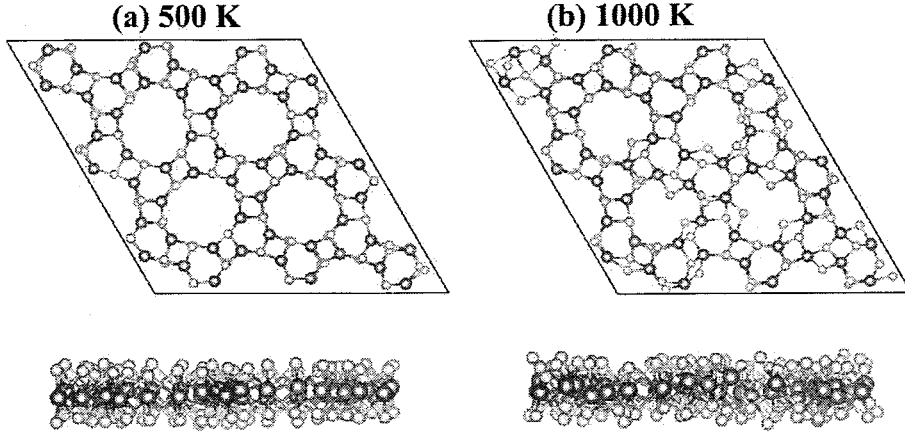
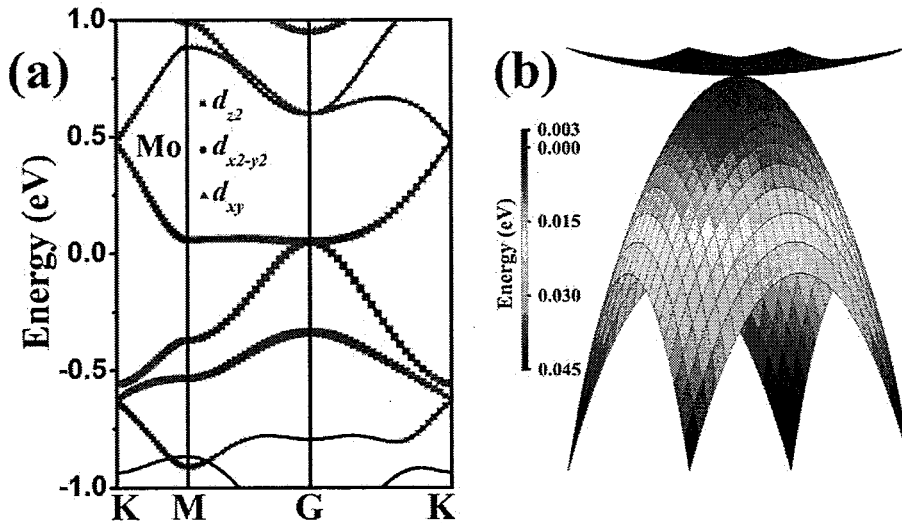
图 4.4. g-MoS₂ 的动力学模拟图

图 4.5 为 g-MoS₂ 的能带图。从图中可知，g-MoS₂ 是零带隙材料，价带顶和导带底相交于 Γ 点。图 4.5b 价带和导带的三维能带图。计算可知，导带几乎在布里渊区是平坦的，而价带有很大的弧度，这表明 g-MoS₂ 同时存在重的电子和轻的空穴。有效质量可以通过以下公式推导出：

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E_n(k)}{\partial k^2}$$

计算表明，g-MoS₂ 沿 $\Gamma-K$ 方向在 Γ 点的有效质量为 $8.54 m_e$ (电子) 和 $0.39 m_e$ (空穴)。巨大的差值有利于电子或空穴的选择注入，使得在 g-MoS₂ 材料在纳米电子设备中呈现巨大的应用前景。

图 4.5. g-MoS₂ 的能带图

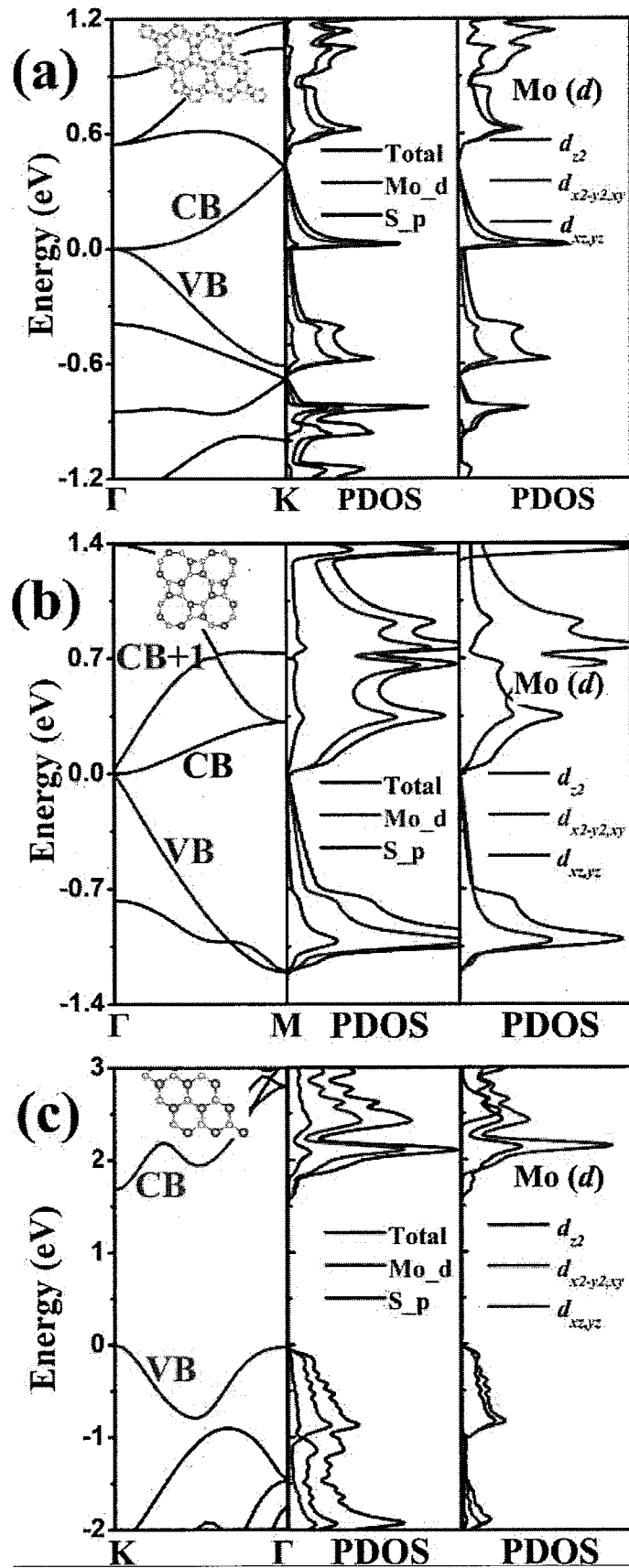
令人惊奇的是，so-MoS₂ 和 g-MoS₂ 都是零带隙材料并拥有重的载流子，而

so-MoS₂ 还有独特的无质量的狄拉克费米子。为了解释这种现象，我们计算了 g-MoS₂，so-MoS₂ 和 h-MoS₂ 的态密度，如图 4.6 所示。对于 h-MoS₂ 来说，前线轨道主要源于 Mo 原子 d 轨道和少量 S 原子 p 轨道的贡献。在 g-MoS₂ 和 so-MoS₂ 中，费米能级附近主要 Mo 原子 d 轨道组成，其中 S 原子的 p 轨道可以忽略，从而两种材料都是零带隙。详细的说，在 h-MoS₂ 的投影态密度图中可知，价带主要由 Mo 原子的 $d_{x^2-y^2}$ ， d_{z^2} 轨道组成，而导带主要由 d_{z^2} 轨道构成。对于 g-MoS₂ 和 so-MoS₂，其组成的基本单元进行了重组，费米能级附近的组成轨道也发生了变化。在 so-MoS₂ 中，VB 和 CB + 1 主要由 Mo 原子的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成，从而形成了线性的狄拉克能量色散结构，而 CB 和 VB - 1 主要由 Mo 原子的 d_{z^2} 轨道组成，形成了平坦的能带。与此同时在 g-MoS₂ 结构中，CB 和 VB 主要由 Mo 原子的 d_{z^2} 轨道组成，拥有了二次抛物线的能量色散关系。因此，对与 g-MoS₂ 和 so-MoS₂ 材料来说 S 原子 p 轨道的贡献是可以忽略的，而对于 h-MoS₂ 来说是必须存在的。

为了进一步量化 g-MoS₂ 中 Mo 原子 d 轨道对 CB 和 VB 的贡献，我们计算了三个主要的 d 轨道对 VB 和 CB 在 K-M- Γ -K 布里渊区的贡献。在图 4.7 中，我们可以看到 VB 和 CB 主要是由 d_{z^2} 轨道和少量的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道构成的。特别是在 VB 区， d_{z^2} ， d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道没有大的波动，贡献第二大的是 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。在 CB 区， d_{z^2} ， d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在布里渊区波动较大，在 Γ 点附近贡献第二大的是 d_{xy} 轨道。为进一步解释 g-MoS₂ 零带隙的特性，我们计算了 VBM 电荷在 Γ 点的分布，如图 4.5b 所示。我们可以清晰地看到费米能级附近主要由 Mo 原子的 d_{z^2} 和少量的 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道组成，与前文的分析一致。

众所周知，有四个瓣状结构的平面 $d_{x^2-y^2}$ 轨道在 x-y 平面内与四方晶格完全匹配。因此， $d_{x^2-y^2}$ 轨道和四方晶格内在的作用导致形成了 so-MoS₂ 能带中的狄拉克结构。^[50]而有两个瓣状结构的 d_{z^2} 轨道高度局域在面外，对称分布在 z 轴方向，促使 so-MoS₂，g-MoS₂ 和 h-MoS₂ 形成重的费米子。因此，这三种晶体的电子结构不同可以归因于晶格与 Mo 原子 d 轨道的匹配度不一致而引起的。

单层 g-MoS₂ 点群是 C_6h ，因此 Mo-d 轨道在 Γ 点处可以简并为三类： A_{1g} (d_{z^2})， E_{2g} ($d_{x^2-y^2}$ ， d_{xy}) 和 E_{1g} (d_{xz} ， d_{yz})，其中 A_{1g} 和 E_g 是密立根不可约表示。为了显示能带反转过程，计算的简并能级 $d_{x^2-y^2}$ ， d_{xy} 轨道和 d_{z^2} 轨道在不同压力下的示意图如图 4.10 所示。可以

图 4.6. $g\text{-MoS}_2$, $so\text{-MoS}_2$ 和 $h\text{-MoS}_2$ 的态密度图

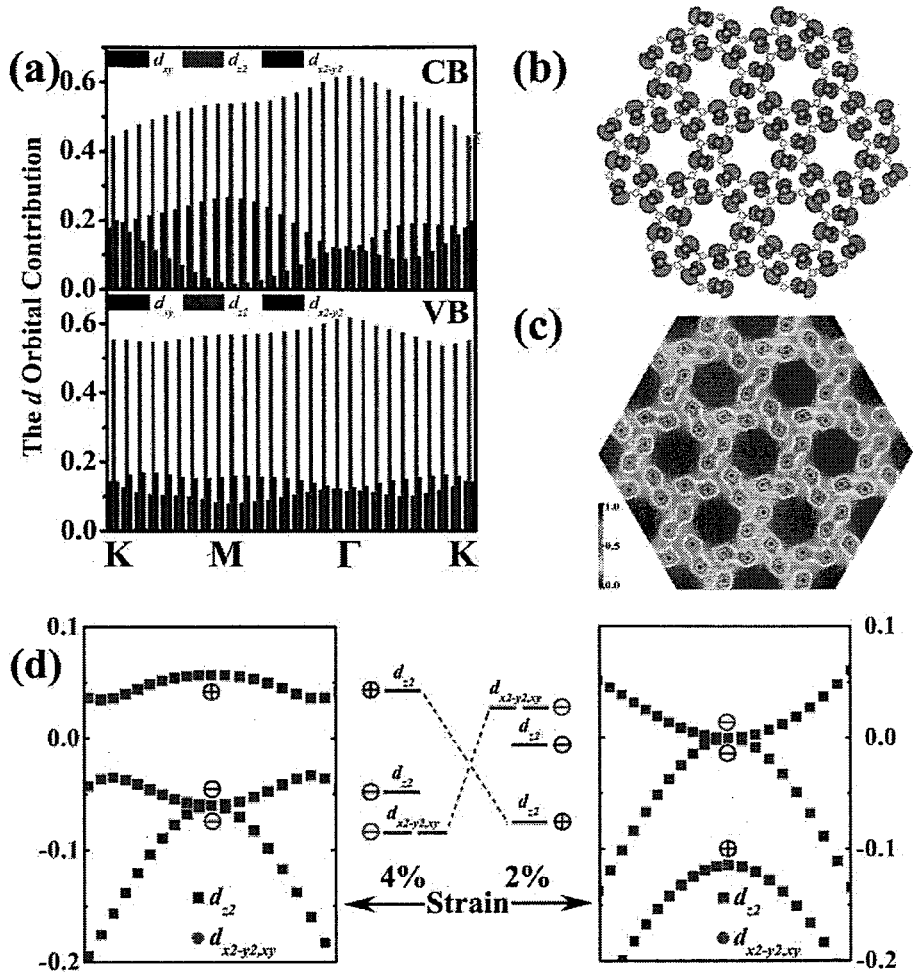


图 4.7. (a)Mo 原子三个 d 轨道对 VB 和 CB 的贡献图, (b) Γ 点的 VBM 电荷图, (c)电荷密度图, (d)g-MoS₂ 能带反转图

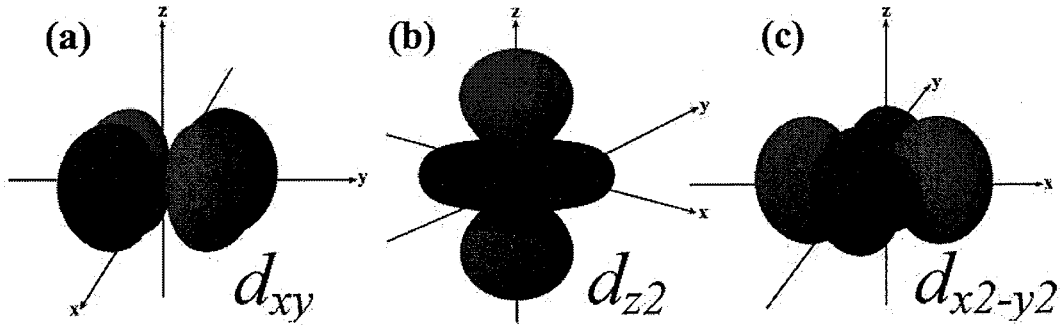


图 4.8. d_{z^2} , d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道示意图。

清楚地看到, 在应变力为 3% 时在手性 $p = -1$ 的 $d_{x^2-y^2,xy}$ 轨道与手性 $p = +1$ 的 d_{z^2} 轨道发生了能带反转, 这导致拓扑绝缘体变为普通绝缘体。与此同时, 低能区的能带手性在加自旋轨道耦合和不加的情况下进行了计算。在不考虑自旋的情况下, 两个在 Γ 点相交简并能带拥有奇数手性。在加自旋轨道耦合时, 简并轨道分离, 其手

性不变。因此, g-MoS₂ 材料在 Γ 点能带反转是固有特征, 自旋轨道耦合的作用仅仅是打破能带的简并, 打开体系的带隙, 致使材料成为拓扑绝缘体, 这与 so-MoS₂ 和 1T'-MoS₂ 一样, 采用的是石墨烯的 Kane-Mele 模型。^[71]

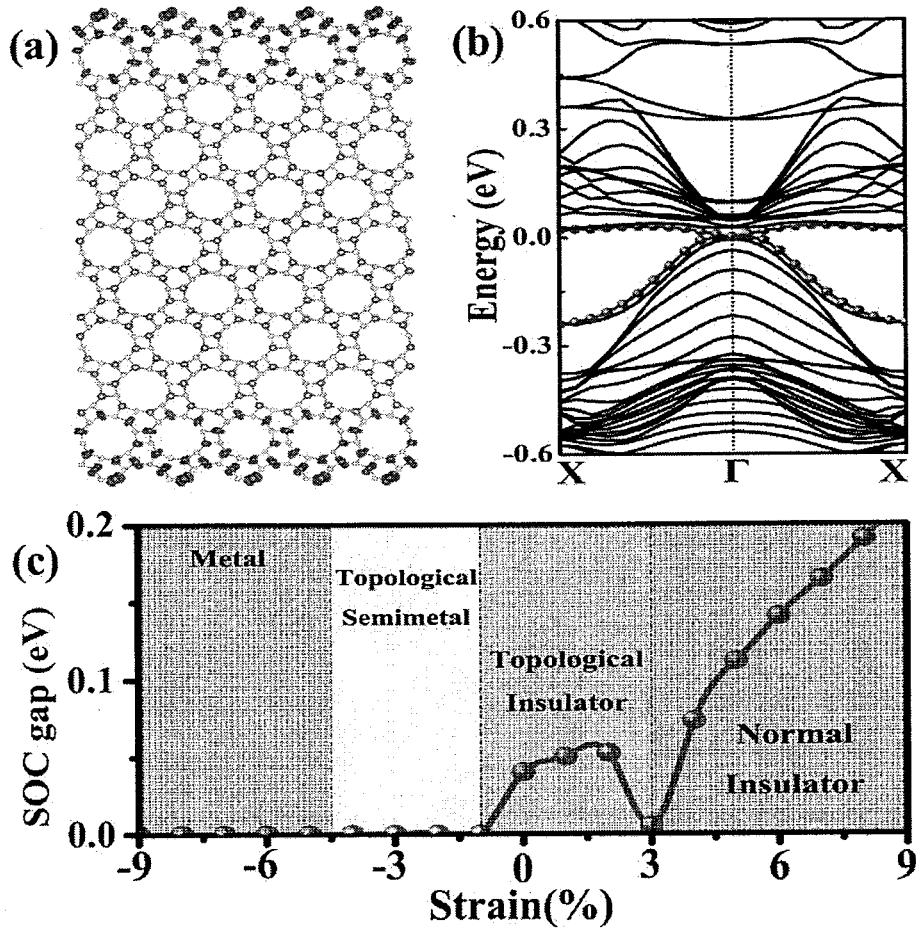


图 4.9. g-MoS₂ 边缘态图和应力相变图

为了证明 g-MoS₂ 存在拓扑效应, 我们通过计算 g-MoS₂ 单层材料的纳米带计算了 g-MoS₂ 的拓扑边缘态。为了避免两条边之间的相互作用, 纳米带的宽度超过 7.40 Å。在图 4.9 中可以清楚地看到在导带和价带的带隙中存在拓扑保护的边缘态, 这证实 g-MoS₂ 是拓扑绝缘体。对于二维拓扑绝缘体来说, 拓扑 Z_2 指数是其重要的特征, 1 表示该材料为拓扑绝缘体, 0 表示该材料为普通相。由 Fu 和 Kane^[71,180]提出的方法, 我们直接从布洛赫的波函数计算了 Z_2 拓扑不变量。有对于 g-MoS₂ 来说, 拥有四个时间反演不变的 K 点, 即一个 Γ 和三个 M 点。拓扑 Z_2 指数可以用下面的方程表示:

$$\delta(k_i) = \prod_{n=1}^N \xi_{2n}^i (-1)^v = \prod_{i=1}^4 \delta(k_i) = \delta(\Gamma) \delta(M)^3$$

其中, $\delta(k_i)$ 是时间反演不变的 K 点的手性值, $\xi = \pm 1$ 是能带本征值的手性, N 是能带的占有个数。对于 g-MoS₂ 来说, Γ 和 M 点的手性值分别为 +1 和 -1。这表明 g-MoS₂ 是 Z₂ 拓扑指数为 1 的拓扑绝缘体。

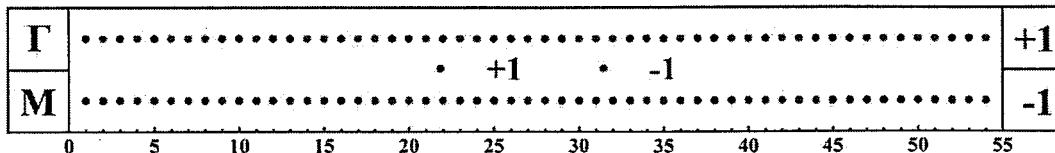


图 4.10. g-MoS₂ 的拓扑手性值

在理想的拓扑绝缘体中, 大的带隙是其在实际中实现应用的先决条件之一。为了克服 PBE 低估带隙的问题, 我们基于 HSE06 杂化泛函重新计算了 g-MoS₂ 的能带结构。在不考虑自旋轨道耦合效应的前提下, 基于 PBE 和 HSE06 的计算都表明 g-MoS₂ 是零带隙的半金属。考虑自旋轨道耦合效应的时候, 简并态在接触点分开(图 4.8), 开放的能隙 40 meV (PBE) 和 109 meV (HSE06), 大于已经报道的 T'-MoS₂ (80 meV), so-MoS₂ (25 meV), 表现出的性能比石墨烯, 硅烯和石墨烯更优越。^[181,275] 为了避免由于选择泛函不当造成的错误, 我们用不同的泛函 LDA, PW91, PBEsol, PBE0, BLYP 和 RPBE 重新计算了 g-MoS₂ 的电子结构。不同泛函计算的能带结构一致, 当考虑自旋轨道耦合效应时都在 Γ 点打开带隙(细节图 4.8)。相对较大的带隙使 g-MoS₂ 能够成为在室温下 (~30 meV) 实际应用的二维拓扑绝缘体。

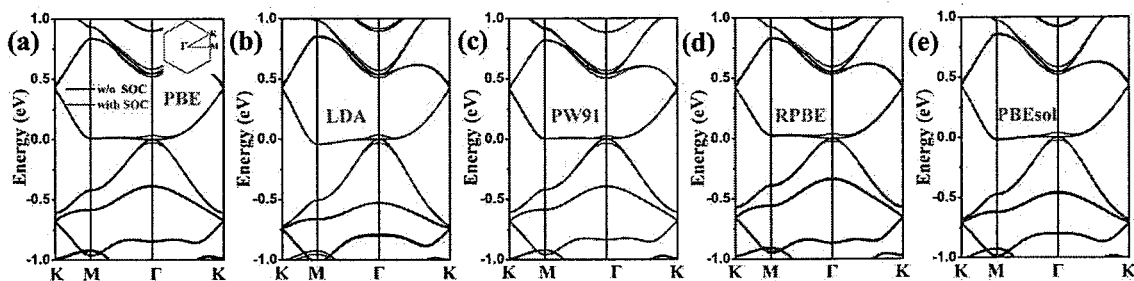


图 4.11. g-MoS₂ 不同泛函下的能带图

我们可以看到 g-MoS₂ 中应力引起的能带反转现象, 外部压力下拓扑性质是否稳健对于拓扑绝缘体来说是很重要的衡量标准。带隙对于应变是敏感的。在应变范从 -9% 到 9%, g-MoS₂ 经历了一下几个相的转变: 金属相 (< -5%) → 拓扑半金属 (-4% ~

-4%)→拓扑绝缘体(0%~3%)→绝缘体(>4%)。拓扑相所在的应变范围是-4%~3%。在这个体系中应变引起的拓扑相变大大增加了 MoS₂ 在电子和自旋电子学的潜在使用价值,同时带隙的可调谐性提供了一种有效的途径微调自旋电子学。

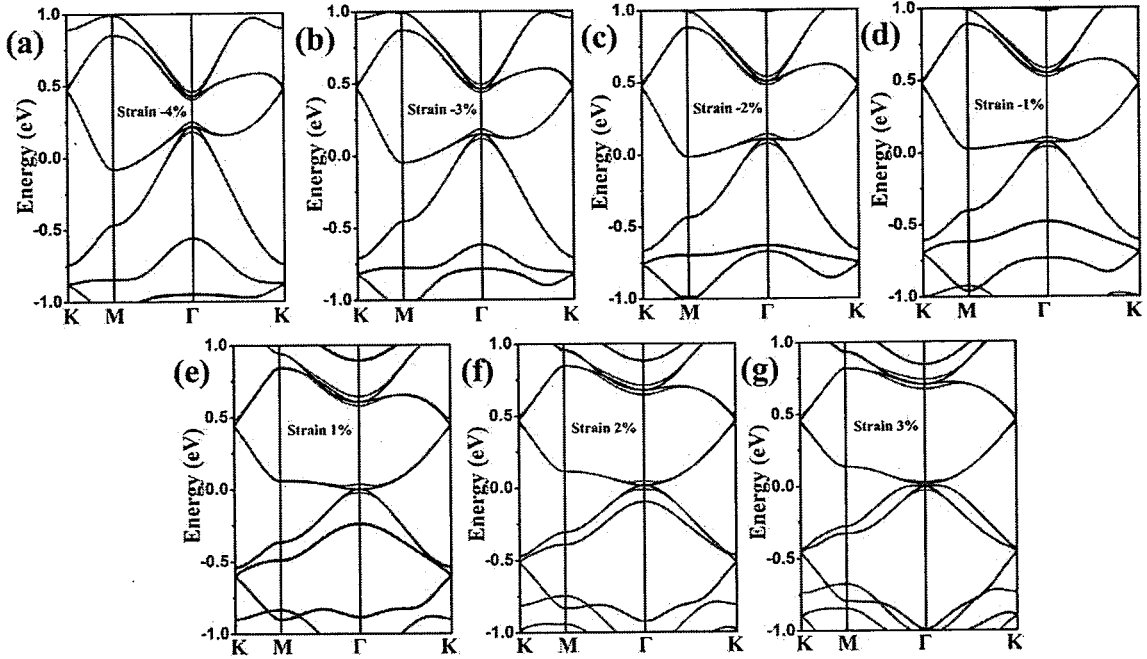


图 4.12. g-MoS₂ 不同应力下的能带图

令人鼓舞的是,可以预期 g-MoS₂ 在气体分离和净化方面存在潜在的应用。已经证明,由于具有高度的亲和力 MoS₂ 基底表面能够吸附气体分子如 H₂、NO₂ 和 CO₂ 等,所以二硫化钼可以选择分离气体。^[276,277]在 g-MoS₂ 结构中,四元环和六元环周期排列形成带有分布式孔径的二维结构。多孔 g-MoS₂ 单层的电子密度等值面如图 4.7c 所示。通过一种描圆形孔径的方法,^[274]g-MoS₂ 呈现出来的平均孔隙直径为 5.3 Å。这样一个直径表明多孔二硫化钼可以像其他多孔硅质岩材料^[278-280]一样提供类似大小的孔隙,允许分离基于扩散速度的差异的分子(CO₂、CH₄ 和 O₂)。这个特性表明多孔的 g-MoS₂ 是一种气体分离和纯化的材料。

4.4 小结

一种新的由四元环和六元环构成的二维 MoS₂ 结构是动力学和热力学稳定的。费米能级附近的组分主要源于 Mo 原子的 d_{22} 轨道,致使 g-MoS₂ 存在很重的费米子。本征的拓扑绝缘体性质源于 $d-d$ 能带反。拓扑 Z_2 指数和拓扑边缘态计算证实 g-MoS₂

是本征的拓扑绝缘体，其非平凡的拓扑带隙为 109 meV，这足以实现室温的应用。四元环和六元环周期性的构造促使 g-MoS₂ 带有周期性分布的孔径，使得 g-MoS₂ 在气体分离和储存方面有着潜在的应用。这些性质，包括高的稳定性、二次抛物线能带、量子霍尔效应和分布的孔洞结构，使得 g-MoS₂ 成为优良的过渡金属硫化物。

第五章 二维氢化氮化钼和氮化钨的第一性原理研究

利用第一性原理计算, 我们证实在氢化的过渡金属氮化物 MN_2H_2 ($M = Mo, W$) 中也存在量子霍尔效应。理论证实, 该材料是本征的拓扑绝缘体, 其带隙为 70 ~ 124 meV, 超过了室温。我们揭示该材料的量子霍尔效应来源于纯粹的 $d-d$ 能带反转。进一步研究表明, 该晶态材料在应变下可以实现拓扑相转变。

5.1 引言

自从成功剥离出二维石墨烯^[20,193]以来, 由于二维材料无与伦比的电子属性以及在无能量色散^[22,250,259]电子设备应用前景, 科学家一直致力于寻找新的材料。^[25,27,248,281,282]除了石墨烯, 单层过渡金属硫化物(TMD), 著名的一个例子, 因为他们的特有的几何结构, 独特的物理性质和广泛的纳米应用, 在材料化学领域和凝聚态物理领域成为热点话题。^[23,283,284]在这些过渡金属硫化物中, 过渡金属(TM)原子被夹在两个硫族原子层中间, 导致存在两种类型的几何结构, H 构型和 T 构型。TM 原子形成交替连接的曲折链, 促使 T 构型进一步演变成更低对称性的 T_d 构型。^[285-288]

类比过渡金属硫化物, 在三元 $AMoN_2$ ($A = Li, Mg, Ca$) 化合物^[289-292]中还发现了层状的 MoN_2 。重要的是, 最近的一次实验成功合成了 $R3m$ 结构的层状 MoN_2 ^[293]材料, 尽管理论分析表明, MoN_2 的最稳定基态结构空间群为 $P6_3/mmc$ 。^[294]同时, 氮原子固有的缺电子特征使单层的 MoN_2 具有磁性。^[205,295]此外, 理论分析表明, 单层 h- MoN_2 对金属离子电池可能是一个高容量电极材料。^[296]这些有趣的发现使层状的 MoN_2 材料有望应用于高性能设备。

由于受反向散射保护独特的无间隙的边缘态, 量子自旋霍尔(QSH)绝缘体^[73]在未来无能量散射的电子设备中有着潜在的应用前景。自从量子自旋霍尔效应在极端条件下由于旋轨道耦合(SOC)在 $HgTe/CdTe$ ^[75]和 $InAs/GaSb$ ^[251]量子井观测到以来, 基于二维过渡金属的量子绝缘体已经引起了人们的极大兴趣, 并发现了大量的过渡金属拓扑绝缘体, 包括 ZrC , ^[225] $ZrTe_5$, ^[252] MX ($M = Zr, Hf; X = Cl, Br, I$), ^[253] $TaCX$, ^[297] $Mo_2TiC_2O_2$, ^[298,299] MoC_6 , ^[300] Cu_2Te , ^[301] $HgSe$, ^[302]和 $TiNi$, ^[303]这些材料极大扩充了二维拓扑绝缘体家族。重要的是, 带隙为 80-100 meV 拓扑绝缘体 $ZrTe_5$ 的成功合成, ^[304,305]进一步证明量子自旋霍尔效应在二维过渡金属材料的巨大潜力。几

个二硫化钼同素异形体, 如 $T'-\text{MoS}_2$, $^{[48,49]}\text{so-MoS}_2$, $^{[50-53]}\text{g-MoS}_2$ $^{[54,55]}$ 和 $1T''-\text{MoS}_2$, $^{[211]}$ 理论计算也表明它们是新型的量子霍尔绝缘体。一个自然的问题出来了: 是否存在类 MoS_2 的单层拓扑绝缘体 MoN_2H_2 材料? 先前的研究表明 $T_d-\text{MoN}_2\text{H}_2$ 是一个零带隙半金属, 具有各向异性的狄拉克锥。令人遗憾的是, $T_d-\text{MoN}_2\text{H}_2$ $^{[306]}$ 是一个普通的材料, 没有拓扑绝缘体 $^{[307]}$ 的特性。受上述现象的启迪, 我们设计了氢化 MN_2 ($M=\text{Mo}, \text{W}$) 单层材料, 俯视图类似于 graphenylene, $^{[274]}$ (表示 $\text{g-MoN}_2\text{H}_2$, $\text{g-WN}_2\text{H}_2$), 是本征的拓扑绝缘体, 由拓扑边缘状态和 Z_2 拓扑不变量验证。

5.2 计算方法

结基于密度泛函理论并通过 VASP $^{[139]}$ 计算模拟程序, 我们研究了所预言结构的几何构型, 稳定性, 电子结构。我们选取了投影缀加平面波赝势 (PAW) $^{[161]}$ 和 Perdew-Burke-Ernzerhof 参数化的广义梯度近似(GGA)进行计算。 $^{[213]}$ 在结构优化与和自洽场收敛计算中, 500 eV 为该平面波基组的截止能量, 电子自洽阈值为 10^{-6} eV, k 点网格密度为 $0.03 \text{ \AA}^{-1}$, 所有原子被允许弛豫直到原子受力小于 $0.01 \text{ eV/\AA}^{-1}$ 。在 Z 方向上的超晶胞长度取为 $15 \text{ \AA}$, 以消除晶界及其低维材料重复单元之间的相互作用。由于常规 DFT 方法常常低估能隙, 我们用屏蔽交换杂化密度泛函(HSE06)方法 $^{[215,216]}$ 被来矫正 PBE 的能隙。通过基于密度泛函微扰理论 $^{[217,218]}$ 的 PHONOPY 软件 $^{[218]}$ 计算了结构的声子谱, 以验证预测结构的动力学稳定性。为了评估体系的热力学稳定性, 我们用在 NVT 系综中, 用 Nosé 算法 $^{[219]}$ 结合第一性分子动力学模拟计算了体系的熔点。我们使用 vesta 软件 $^{[273]}$ 进行画图和模拟。

5.3 结果与讨论

$\text{g-MN}_2\text{H}_2$ 是由 Mo/W 原子层夹在两个氢化 N 原子层中间, 形成 H-N-Mo/W-N-H 的层状结构(图 5.1)。为了叙述简便, 我们详细描述了 $\text{g-MoN}_2\text{H}_2$ 的几何构型。六角 $\text{g-MN}_2\text{H}_2$, 类似 g-MoS_2 , $^{[54,55]}$ 由重复的四-六元环构成, 位于六方空间群, $P6m$ (no. 175) 晶格常数为 $8.17 \text{ \AA}$ 。因为 $\text{g-MN}_2\text{H}_2$ 结构中四-六元环的拓扑构造, 结构中存在三个不同的 Mo-N 键长度从 $2.07 \text{ \AA}$ 到 $2.13 \text{ \AA}$ 到 $2.13 \text{ \AA}$ 。同时用同样的设置计算了氢化 h-MoN_2 ($\text{h-MoN}_2\text{H}_2$), $^{[306]}$ 显示结构有均一的 Mo-N 键长为 $2.09 \text{ \AA}$ 。 MoN_2H_2 单层

膜的厚度是通过简单的测量 N 原子层顶部和底部之间的距离。h-MoN₂H₂ 和 g-MoN₂H₂ 计算的平均厚度是 2.43 Å 和 2.39 Å, h-MoN₂ 和 g-MoN₂ 的厚度分别为 2.20 Å 和 2.12 Å, 可知氢化扩大了单层膜的厚度。

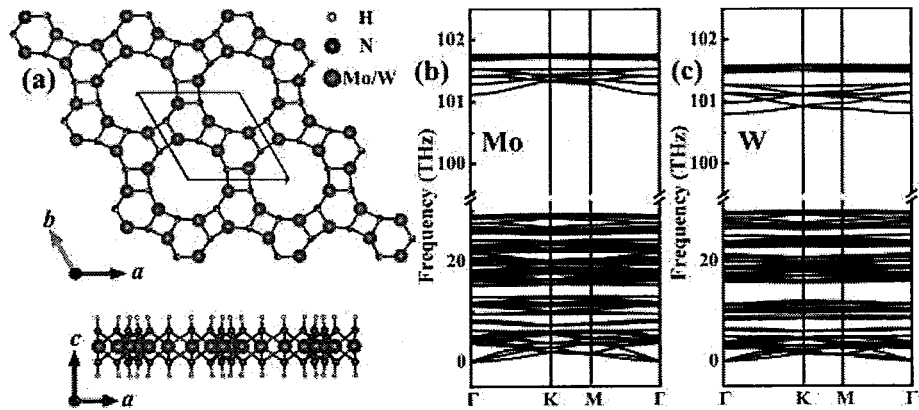


图 5.1 g-MN₂H₂ 的几何结构和声子谱图

为了评估 g-MN₂H₂ 单层膜的稳定性, 我们计算了其结构的形成能, 其定义由 Ding 提出,^[306]如下所示:

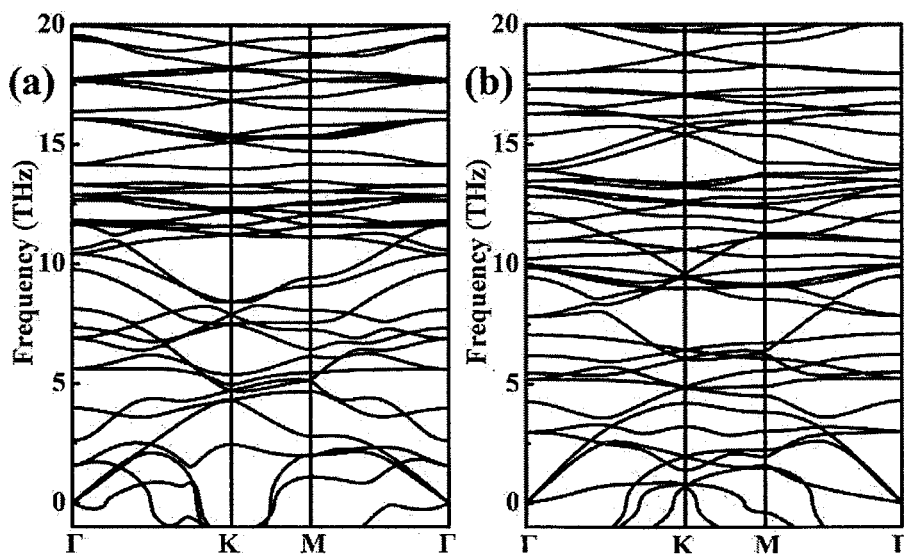
$$E_f = - \left(E_{2D} - \sum_i n_i E_i \right)$$

其中 E_{2D} 是单层材料的能量, E_i 是第 i 个孤立原子的能量, n_i 单层材料中 i 原子的个数。h-MoN₂H₂ 和 g-MoN₂H₂ 的形成能分别为 23.46 和 25.72 eV/f.u., 比 h-MoN₂ 和 g-MoN₂ 的形成能高(15.10 和 15.42 eV/f.u.)。我们对 h-WN₂H₂, g-WN₂H₂, h-MoN₂ 和 g-MoN₂ 的形成能也进行了计算, 其结果如表 5.1 所示, 其中部分值和报道的一致, 同样表明氢化可以有效的提高 h-MoN₂ 和 g-MoN₂ 结构的稳定性。

表 5.1 二维材料 MN₂ 和 MN₂H₂ 的晶格参数, 键长, 形成能和能带。

Comp.	l_a (Å)	l_{N-N} (Å)	l_{M-N} (Å)	l_{N-H} (Å)	E_f (eV/f.u.)	PBE (eV)	PBE+SOC (meV)	HSE06+SOC (meV)	Z_2
h-MoN ₂	3.00	2.20	2.05		15.10/15.51 ^a	metal	metal	metal	
h-MoN ₂ H ₂	2.94	2.43	2.09	1.02	23.46/23.61 ^a	2.03 ^a			
g-MoN ₂	8.34	2.12	2.03, 2.08, 2.10		15.42	metal	metal	metal	
g-MoN ₂ H ₂	8.17	2.39	2.07, 2.13, 2.14	1.02	25.72	sm ^b	28	70	1
h-WN ₂	2.99	2.23	2.06		14.30	metal	metal	metal	
h-WN ₂ H ₂	2.94	2.44	2.09	1.02	22.33	2.05 ^a			
g-WN ₂	8.17	2.23	2.00, 2.08, 2.16		14.39	metal	metal	metal	
g-WN ₂ H ₂	8.18	2.39	2.06, 2.13, 2.15	1.02	24.42	sm	24	124	1

^areferences^[306], ^bsemimetal.

图 5.2. g-MN₂H₂ 的声子谱图

g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 的声子谱和声子态密度如图 5.1 所示。整个布里渊区没有观察到明显的虚频振动，揭示了二维材料在低温条件下固有的动力学稳定性。值得注意的是，g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 声子谱的最大频率可以达到 100 THz 以上，明显高于 h-MoN₂ 和 h-WN₂ 单层膜的最大声子频率(20 ~ 25 THz)。我们发现 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 声子谱中最高的振动主要来源于 N-H 键的面外振动，这有利于结构的稳定。g-MoN₂ 和 g-WN₂ 的计算表明两个结构基态都是铁磁态，其磁矩分别为 2.71 μ_B 和 6.21 μ_B 。N 原子存在电子未完全填满的 p 轨道，而 Mo/W 原子不能有效饱和 N 原子的 p 轨道，导致 N 原子自发磁矩的产生。而在 g-MN₂H₂ 单层材料中，加氢可以提供电子使 MN₂ 单层膜的 N-2p 轨道饱和，因此诱导非磁性状态。g-MoN₂ 和 g-WN₂ 的声子谱表现出显著的软模(图 5.2)，这意味着 g-MoN₂ 和 g-WN₂ 结构是不稳定的，进一步证实了加氢对于结构稳定起着重要的作用。

g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 分子动力学模拟如图 5.3 所示。在 1000 K 经过 5 ps 后，g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 结构没有明显的破坏，其结构完整性很好。然而，1500 K 下 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 原子构型严重变形。因此可以得出结论，估计 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 的熔化温度在 1000 和 1500 K 之间。

由图 5.1 中 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 的原子模型可知，其具有典型的对称点群 C_{6h}， Γ 点处的 d 轨道简并为三种： d_{z^2} ， d_{xy,x^2-y^2} 和 $d_{xz,yz}$ 。g-MN₂H₂ 的轨道投影能带图如图 5.5 所示。在不考虑自旋轨道耦合时，g-MoN₂H₂ 表是一个零带隙半金属，价带顶(VBM)

和导带底(CBM)相交在 Γ 点。当考虑自旋轨道耦合时, 简并点打开, 得到间接带隙为 28 meV, 如图 5.5 所示, 可以看到, Γ 点处的前线轨道主要来源于 Mo 的原子轨道和非常少的 N-H 原子轨道。具体地说, 费米能级轨道主要来自 Mo 原子 d_{z^2} 和 d_{xy, x^2-y^2} 轨道的杂化。类似 g-MoS₂ 的能带结构, ^[54,55]g-MoN₂H₂ 的 CB 和 VB 在 Γ 点周围展现出抛物面的能量色散关系。g-WN₂H₂ 拥有和 g-MoN₂H₂ 一样的结构, 然而在不考虑自旋轨道耦合时 g-WN₂H₂ 的 CBM 位于 M 点而不是 Γ 点, 和 g-MoN₂H₂ 的电子结构完全不同。当考虑自旋轨道耦合时, Γ 点处的简并点打开, 引起间接带隙为 24 meV。

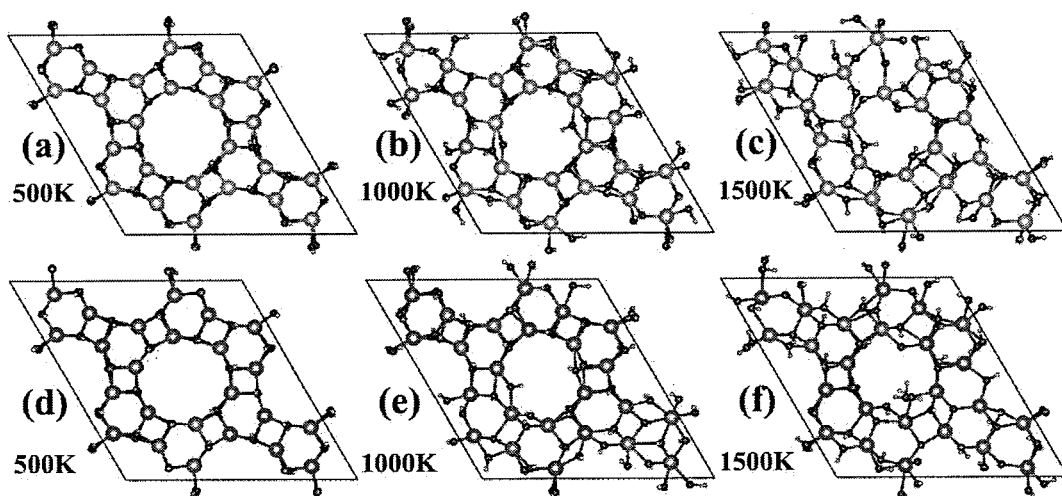


图 5.3. 分子动力学模拟后的结构图

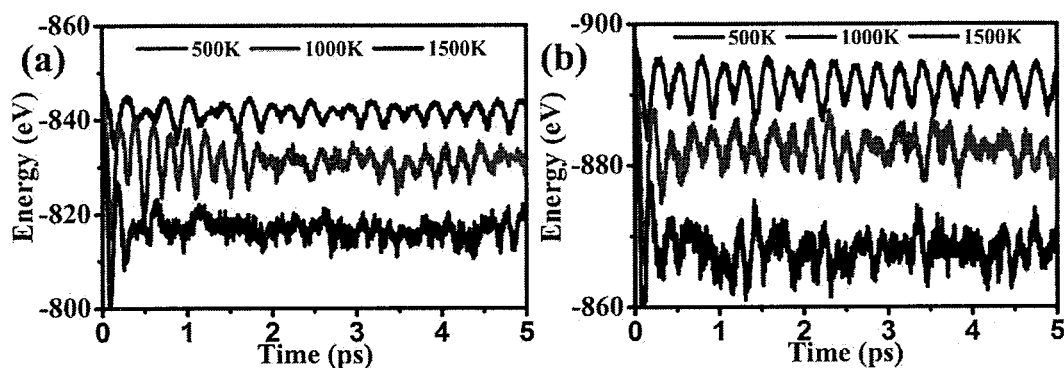


图 5.4. 不同温度下的能量值

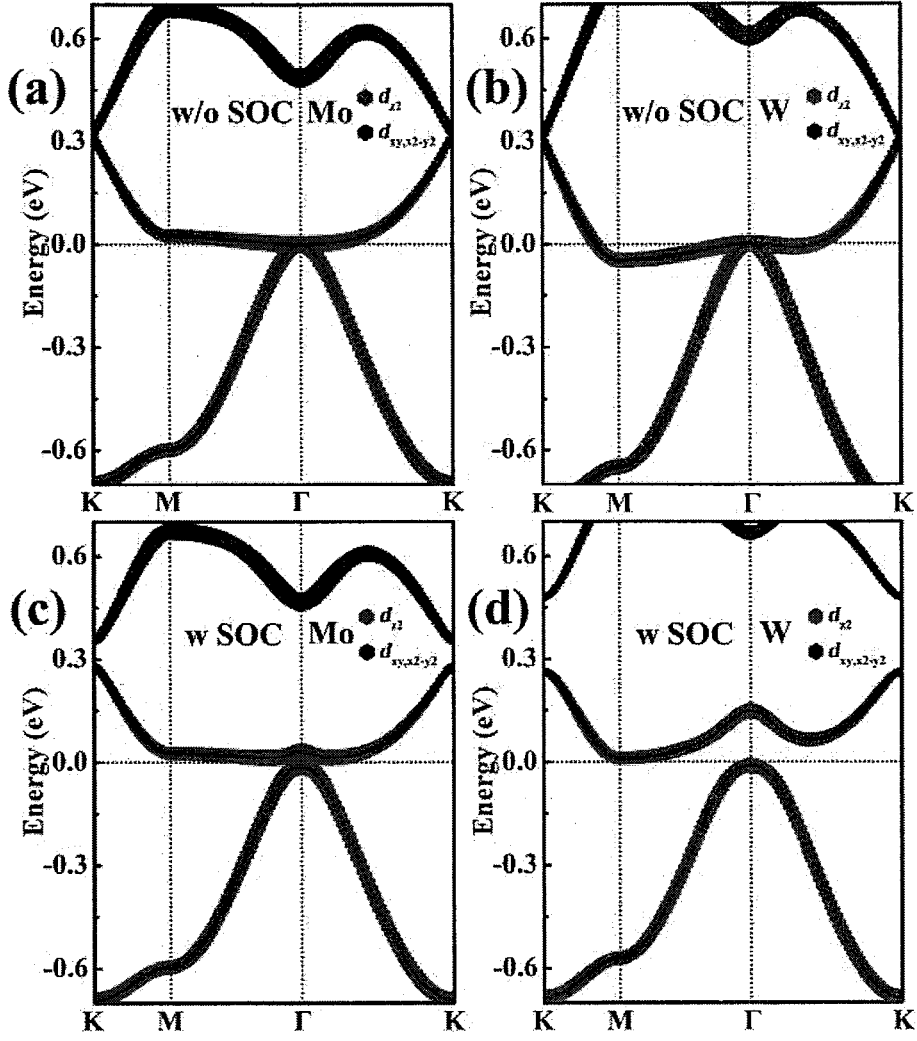
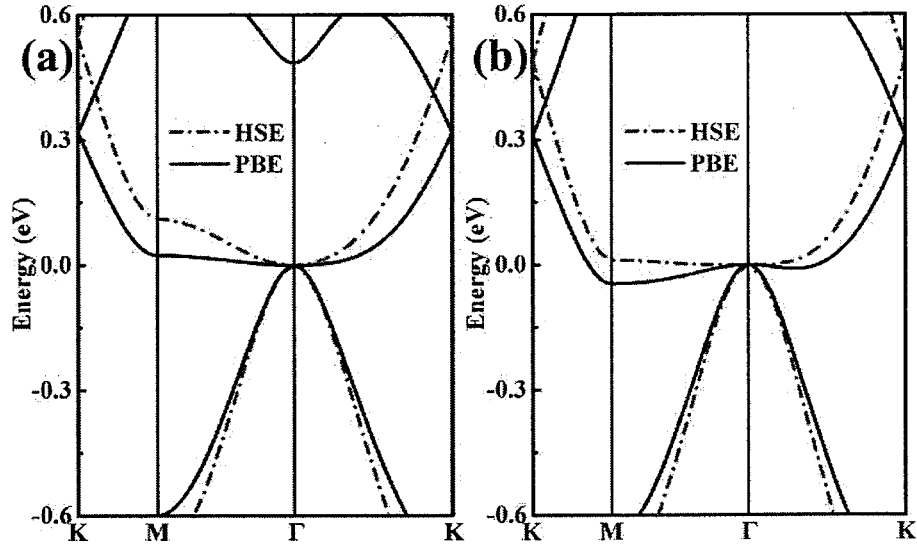


图 5.5. 轨道投影能带图


 图 5.6. 不考虑自旋轨道耦合效应时 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 的能带图

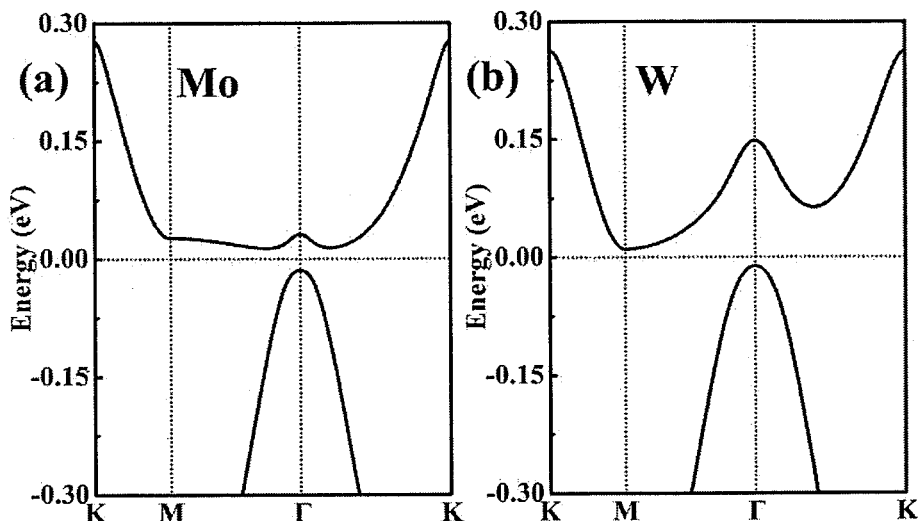


图 5.7. 考虑自选轨道耦合效应时 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的能带图

值得注意的是, 先前的研究已经揭示了 $g\text{-MoS}_2$ 单层^[54,55]内在的量子霍尔效应源于 d - d 能带反转。对于 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 单层, 我们同样检查是否也存在量子霍尔效应。基于 Fu 和 Kane^[180,181]提出的方法, 由于 $g\text{-MN}_2\text{H}_2$ 单层膜的反演中心的存在, Z_2 拓扑不变量可以直接从能带中计算。 Z_2 拓扑不变量为 $\nu = 1$ 对应于拓扑相, $\nu = 0$ 意味着普通材料。 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 单层在 Γ 和 M 点的手性指数如图 5.9 所示。其在 Γ 和 M 点的值分别为 -1 和 $+1$, 因而 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 单层的拓扑不变量为 $\nu = 1$, 表示其为本征的拓扑绝缘体。众所周知, PBE 通常低估能隙, 为了克服这种缺点, 我们基于 HSE06 重新计算了带隙。当完全不考虑体系的自旋轨道耦合时, PBE 和 HSE06 方法计算结果都是导带和价带在 Γ 点相交(图 5.6)。当考虑自旋轨道耦合效应时, HSE06 计算结果表明 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的带隙分别为 ~ 70 和 124 meV, 比石墨烯异质结结构的带隙大($30 \sim 70$ meV),^[308,309] 足够大的带隙使得该材料成为能在室温条件下应用拓扑绝缘体(~ 30 meV)。

对于二维量子霍尔绝缘体, 其中一个重要的拓扑特征就是有拓扑保护的边缘状态。为了计算 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的边缘态, 单层材料切成纳米带, 纳米带的宽度超过 5.5 nm。图 5.8 显示 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的边缘态主要集中在边缘 Mo/W 原子上。从图 5.8 我们可以清楚的看到连接导带和价带受拓扑保护的边缘态, 证实 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 是拓扑绝缘体。

为了进一步解释 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的量子自旋霍尔效应, 能带在不同应力下的演变过程如图 5.10 所示。当 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 单层施加的应变力为 -6% 到 -8% 时, Mo

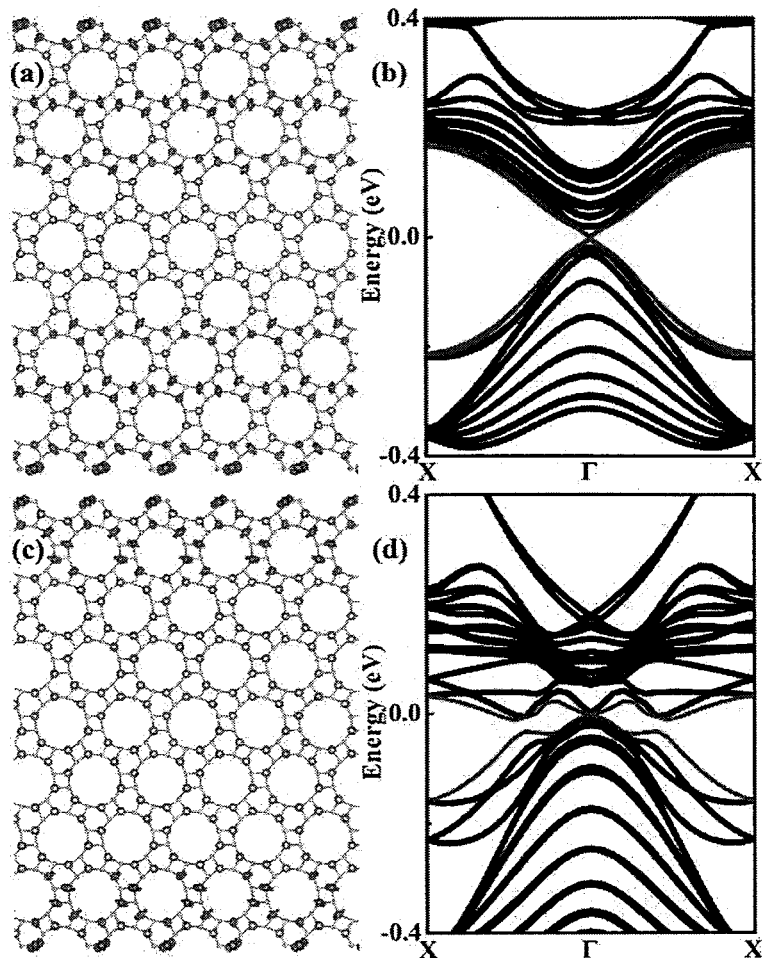
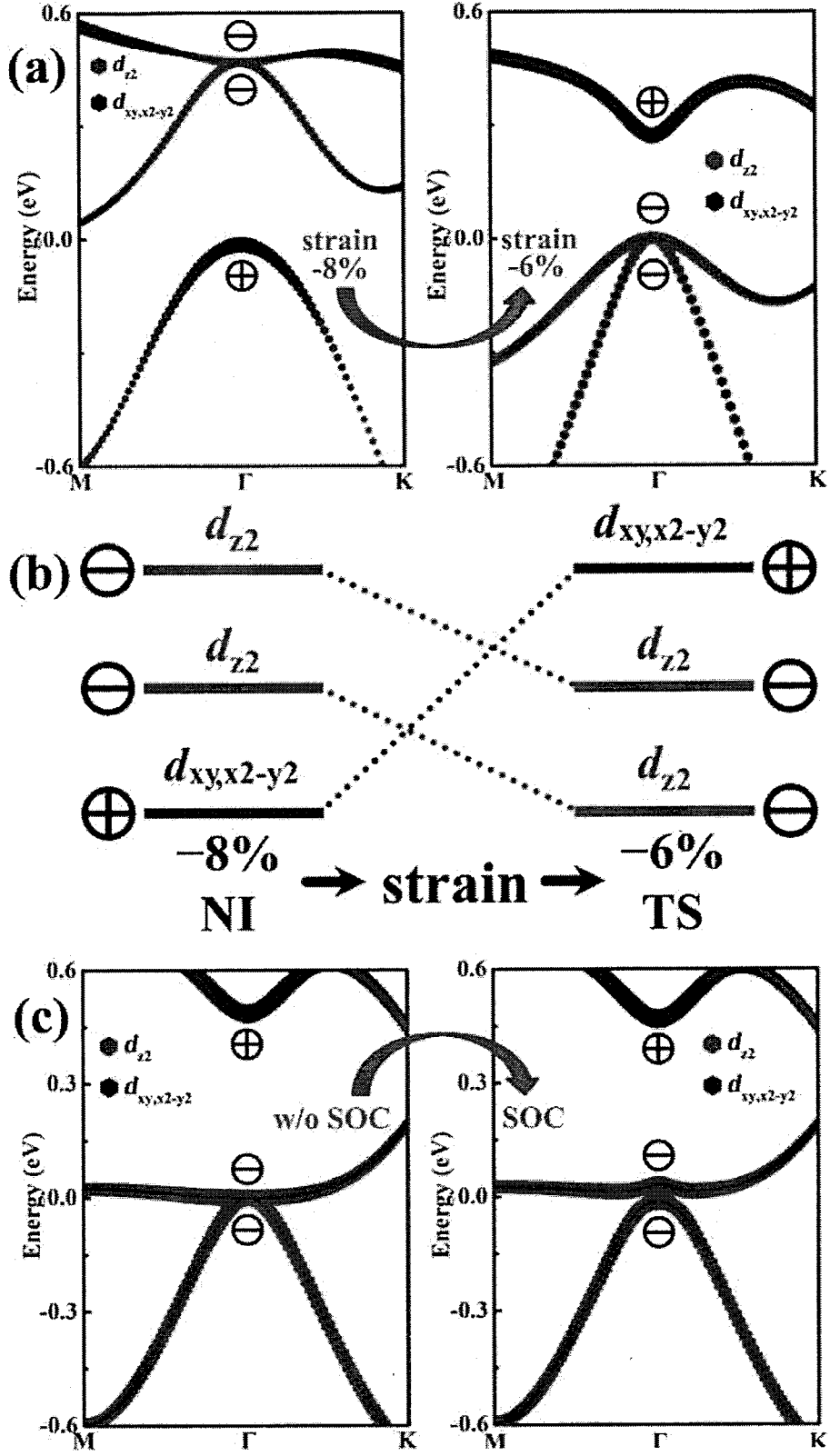


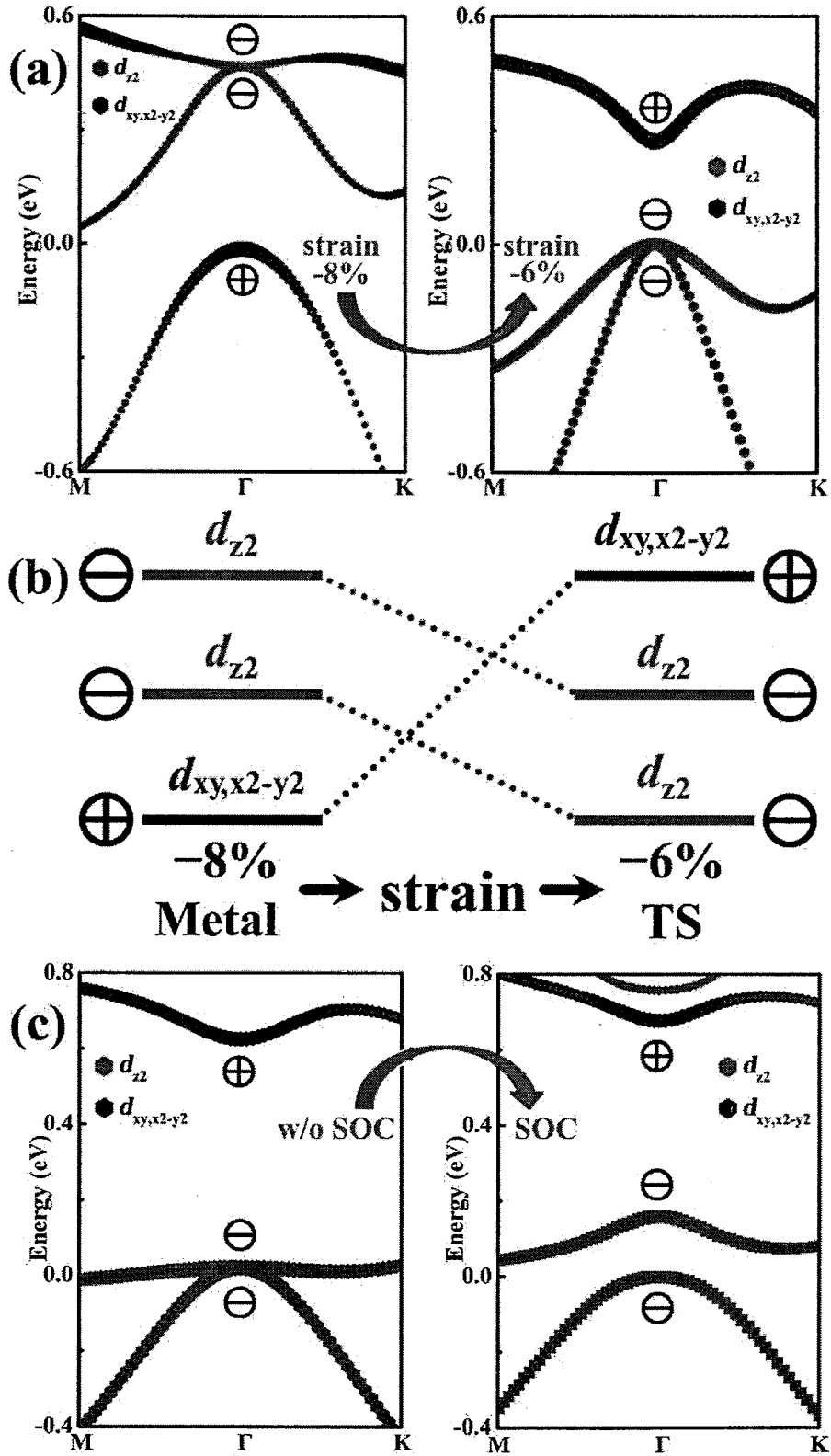
图 5.8. 拓扑保护的边缘状态

Comp.	Parities of occupied spin-degenerate bands	Product
g-MoN ₂ H ₂	+++-----++++-++-----+++++-----+-----+++++-----+-----++-	Γ (+)
	-+--+	M (-)
g-WN ₂ H ₂	+++-----+++++-----+++++-----+-----+++++-----+-----++-	Γ (+)
	-+--+	M (-)

图 5.9. g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 的拓扑手性值

原子 d_{xy,x^2-y^2} 简并轨道向上移动, 穿过费米能级, 与两个 d_{z^2} 轨道产生能带反转。这样的能带反转引起 g-MoN₂H₂ 的拓扑相转变。类似的过程也出现在 g-WN₂H₂ 金属相到拓扑半金属相的转变过程中。我们对 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 低能级的能带手性进行了检验。可以看到其在 Γ 点处的简并态都有奇数的手性。当考虑自旋轨道耦合效应时, 简并带分离, 其手性不变。因此能带在 Γ 处的反转是 g-MoN₂H₂ 和 g-WN₂H₂ 本质特征, 在没有加入自旋轨道耦合时候就已经发生。自旋轨道耦合的作用仅仅是解除简并和打开带隙, 其机理可以通过石墨烯 Kane-Mele 模型^[71]描述。


 图 5.10. $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 能带反转示意图

图 5.11. $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 能带反转示意图

二维材料应用时必须要在衬底上生长，拓扑绝缘体一个很重要指标就是对外力有一定的对抗性，如图 5.12 所示。对于 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ ，当增加压缩应变力时导带底位

于 M 点而不是 Γ 点, 然后向下移动到费米能级以下, 而价带顶仍然在 Γ 点, 导致 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 变为拓扑半金属(TS)。当压缩应变进一步增加($<-7\%$), $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 成为普通的绝缘体相(NI)。因此, 当压力从 -10% 到 10% 的范围内, $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 发生普通的绝缘相($-10\% \sim -7\%$) $\rightarrow$ 拓扑半金属相($-6\% \sim -1\%$) $\rightarrow$ 拓扑绝缘体相($-1\% \sim 10\%$)的转变。而对于 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 单层, 当压缩应变达到 -1% 发生拓扑相转变, 导带底和价带顶落在不同的 k 点。其拓扑半金属特性是非常稳定的, 直到压力达到 -6% 时, $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 变成金属, 在 $-10\% \sim 10\%$ 的压力范围内没有发现 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的绝缘体相。可调的拓扑特性极大地扩大了 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 在自旋电子学潜在的应用价值。另一方面 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 的拓扑性质展现出比 $g\text{-MoS}_2$ ($-4\% \sim 3\%$)更大的应变范围。这使得 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 高度适应压力环境, 在实验上更容易实现。

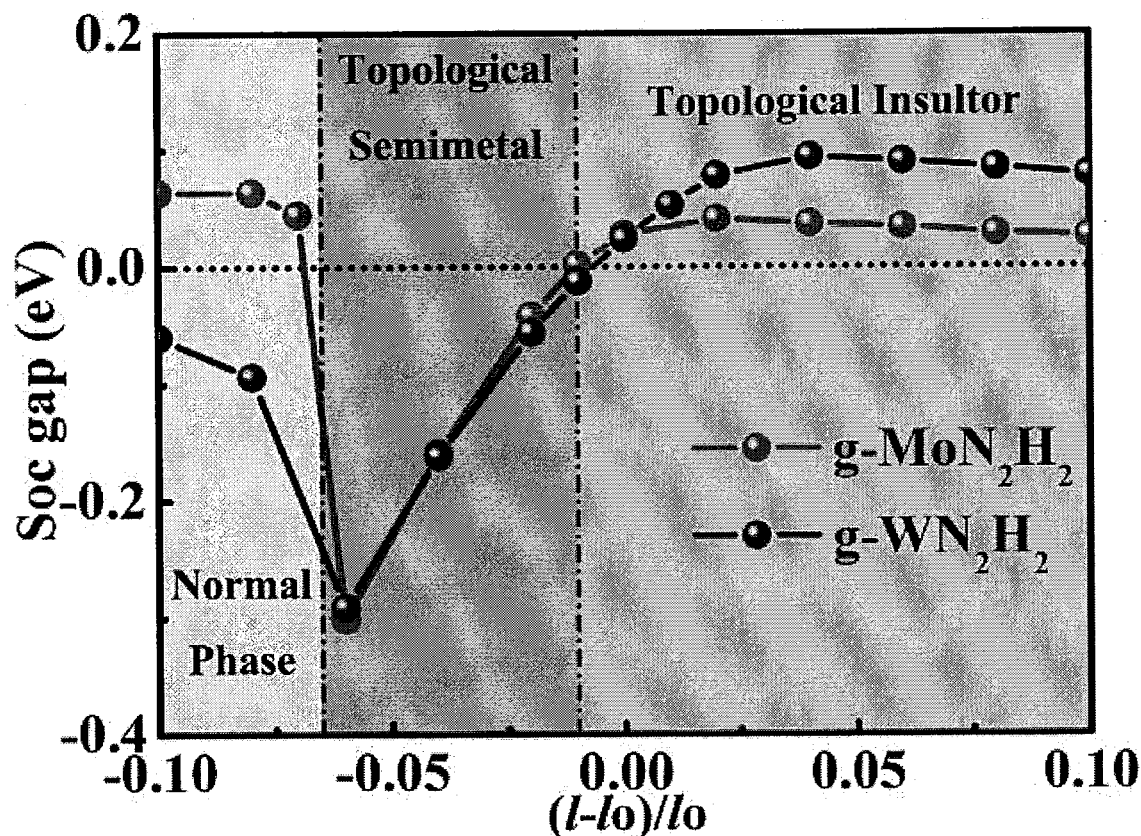


图 5.13. $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 拓扑相变图

5.4 总结

总之, 氢化 MN_2 二维材料, $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$, 是动力学和热力学稳定的。理论计算证实 $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 是本征的拓扑绝缘体, 其带隙为 $70 \sim 124 \text{ meV}$,

足以实现室温下的应用。通过平面施加应力, $g\text{-MoN}_2\text{H}_2$ 和 $g\text{-WN}_2\text{H}_2$ 可以实现拓扑绝缘体和拓扑半金属相之间的转换。与此同时, 其本征的量子霍尔效应主要来源于金属 d 轨道能带反转。我们的结果为设计新颖的二维过渡金属拓扑绝缘体提供了思路, 并刺激人们进一步开发下一代高性能自旋电子元件。

第六章 四元硫(硒)卤化合物: $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的合成、结构、光学性能表征及第一性原理研究

我们基于一种结构柔性的 $[\text{M}_3\text{Q}_9]^{6-}$ ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Q} = \text{S}; \text{M} = \text{Ge}, \text{Si}, \text{Q} = \text{Se}$)基元, 创新性地对已知的硫卤非线性光学材料 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 进行分子结构裁剪, 成功获得了三个空间群不变的新型红外非线性材料 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。三个 $[\text{MQ}_4]^{4-}$ 四面体通过共用顶点连接到一起形成独特的 $[\text{M}_3\text{Q}_9]^{6-}$ 基元, 然后 $[\text{M}_3\text{Q}_9]^{6-}$ 基元沿着 6_3 螺杆轴排列组成晶体的基本骨架。在 $2.05 \mu\text{m}$ 的激光辐射下, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在颗粒度为 $46 \sim 74 \mu\text{m}$ 时表现出粉末二次谐波响应是商用晶体 AgGaS_2 的 2.4 倍。此外, 利用密度泛函理论, 我们深入探讨了化合物二阶非线性光学响应的起源。

6.1 引言

红外非线性光学(NLO)材料, 由于能够实现现代红外激光频率的转换, 从而在电信、大气探测、医疗应用、生物成像等方面发挥着重要的作用。^[113,310-317]然而, 商业红外 NLO 晶体, AgGaS_2 (AGS),^[79,318,319] AgGaSe_2 ,^[320,321] ZnGeP_2 ,^[322] 存在激光损伤阈值较低或双光子吸收等缺陷, 限制了它们进一步实际的应用。同时, 在实验上已经合成出来的红外 NLO 晶体, 不能同时具有大的非线性光学倍频系数及比较高的激光损伤阈值。因此, 设计同时具有上述两种要求的新型红外 NLO 材料在实验和理论上仍然具有重要的意义。

在众多红外 NLO 晶体中, 具有四面体配位金属的硫属化合物是一类优秀的非线性光学晶体, 如 LiMQ_2 ($\text{M} = \text{Ga}, \text{In}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[323,324] BaGa_4Q_7 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[325,326] SnGa_4Q_7 ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[82] $\text{Li}_2\text{In}_2\text{MS}_6$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$),^[327] $\text{BaGa}_2\text{GeQ}_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[328,329] $\text{Ba}_2\text{Ga}_8\text{GeQ}_{16}$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[330] $\text{PbGa}_2\text{GeQ}_6$ ($\text{Q} = \text{S}, \text{Se}$),^[331] $\text{La}_4\text{InSbS}_9$,^[332] $\text{Na}_2\text{Hg}_3\text{M}_2\text{S}_8$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$),^[333] Na_2BaMQ_4 ($\text{M} = \text{Ge}, \text{Sn}; \text{Q} = \text{S}, \text{Se}$)^[334] 这些化合物成功合成表明通过引入多种 MQ_4 四面体设计新颖非线性光学材料是一种有效的策略。研究表明, 红外 NLO 卤化物材料, 如 $\text{Cs}_2\text{Hg}_3\text{I}_8$ ^[335] HgBr_2 ^[336] CsGeCl_3 ^[337] SbF_3 ^[338] $\text{NaSb}_3\text{F}_{10}$,^[339] 由于其较大的带隙从而具有非常高的激光损伤阈值。不过可惜的是, 这些卤化物本征的二阶非线性强度通常比硫属化合物的强度小得多。这是不利于材料真正应用到

实际当中的。针对这些特性,一些混合了卤素和硫属元素的硫卤化合物如 $\text{LaCa}_2\text{GeS}_4\text{Cl}_3$,^[340] $(\text{K}_3\text{I})[\text{SmB}_{12}(\text{GaS}_4)_3]$,^[341] $(\text{K}_3\text{I})[\text{InB}_{12}(\text{InSe}_4)_3]$,^[342] $\text{Ba}_3\text{AGa}_5\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$ ($\text{A} = \text{Cs}, \text{Rb}, \text{K}$),^[343] $\text{Ba}_4\text{ZnGa}_4\text{Se}_{10}\text{Cl}_2$,^[344] $\text{Ba}_6\text{Cs}_2\text{In}_2\text{Ga}_8\text{Se}_{20}\text{Cl}_4$,^[345] $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$,^[346] $[\text{K}_3\text{Cl}][\text{Ga}_3\text{PS}_8]$,^[347]代表了红外 NLO 材料的一个新类。在这些混合阴离子化合物中,^[348]较高的电负性元素(如: F, Cl)往往会和碱金属及碱土金属形成离子键,而较弱的电负性元素(如: S, Se)容易和金属形成稳定的共价键。这有助于化合物同时具有较强的 NLO 响应和较大的带隙。因此,分子设计,特别是混合阴离子策略,是有效的设计光电功能材料的方法。

最近,罗军华和他的同事基于一种具有结构柔性的 $[\text{P}_3\text{O}_{10}]^{5-}$ 基元,创新性地对已知的磷酸盐 NLO 材料 $\text{Ba}_3\text{P}_3\text{O}_{10}\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$)^[101]进行结构裁剪,成功获得了一种空间群不变的新型深紫外 NLO 材料 $\text{Ba}_3\text{P}_6\text{O}_{20}$ 。^[102]在这个理念的指导下,我们通过对化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ ^[346]进行结构裁剪,在具有结构柔性的 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 基元上设计新颖的非线性光学化合物。具体来说,我们除去 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 晶体中的 Na^+ 和 S^{2-} 离子,同时引入 Cl^- 离子,保持晶体的非对称框架 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 不变,我们成功获得了三个新的硫卤化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。值得注意的是, $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的粉末倍频强度达通过对比可以达到商用材料 AgGaS_2 的 2.4 倍。

6.2 实验部分

6.2.1 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的合成

所用反应样品的信息如下: 钡(99.98%, Alfa-Aesar, 块状), 硅(99.999%, 上海国药集团, 粉末状), 锗(99.999%, 上海国药集团, 粉末状), 硫(99.999%, 上海国药集团, 粉末状), 硒(99.99%, 上海国药集团, 粉末状), 氯化钡(99.9%, Alfa-Aesar, 粉状), 氯化铯(99.5%, 上海国药集团, 粉末状)。所有药品称量操作均在手套箱中进行, 手套箱的水和氧含量均小于 0.1 ppm, 手套箱型号为 mBRAUN, MB-BL-01, Germany。化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 是按照 $\text{BaCl}_2 : \text{Ba} : \text{Ge} : \text{Si} : \text{S} : \text{Se} = 1.2 : 3 : 3 : 3 : 9$ 比例称量总量为 0.3 g 的化合物, 放入石墨坩埚中, 再放入短的塑料管中转移出手套箱, 在高真空线上进行抽真空处理。当真空度大约为 10^{-3} Pa 时候, 在安全的条件下利用氢氧焰进行封管。把封好的石英管放入高温电阻炉进行

加热反应。加热程序如下:从室温用 50 小时升温至 950 °C,保温 140 小时后,用 3 °C/h 的速率降温至 350 °C,然后关闭炉子,自然冷却至室温。从高温管式炉中取出反应后的石英管,在空气中打开石英管,发现淡黄色或暗红色晶体。挑取质量较好的晶体通过单晶衍射法^[349,350]确定它们的晶体结构(晶体学相关数据见表 3.1),得到分子式为 Ba₄Ge₃S₉Cl₂, Ba₄Si₃S₉Cl₂ 和 Ba₄Ge₃Se₉Cl₂。EDS 能谱分析结果和单晶结构解析的结果比较吻合。(图 6.1a-c)。进一步手动挑出颜色均匀的单晶,研磨之后做粉末 X 射线衍射,得到的图谱和单晶模拟的吻合,^[351]如图 6.2a-c 所示。Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 晶体在空气中很稳定,放置在空气中半年未发现变质现象。

表 6.1 化合物 Ba₄Ge₃S₉Cl₂, Ba₄Si₃Se₉Cl₂ 和 Ba₄Ge₃Se₉Cl₂ 的晶体学参数

Formula	Ba ₄ Ge ₃ S ₉ Cl ₂	Ba ₄ Si ₃ Se ₉ Cl ₂	Ba ₄ Ge ₃ Se ₉ Cl ₂
fw	1126.57	1415.17	1548.67
crystal system	Hexagonal	Hexagonal	Hexagonal
crystal colour	light-yellow	dark-red	dark-red
space group	<i>P</i> 6 ₃ (no.173)	<i>P</i> 6 ₃ (no.173)	<i>P</i> 6 ₃ (no.173)
<i>a</i> = <i>b</i> (Å)	9.8200(4)	10.0024(16)	10.0924(6)
<i>c</i> (Å)	12.0544(12)	12.406(3)	12.5117(14)
<i>V</i> (Å ³)	1006.70(12)	1074.9(3)	1103.66(15)
<i>Z</i>	2	2	2
<i>μ</i> (mm ⁻¹)	13.288	22.864	26.111
GOOF on F ²	1.011	1.009	1.081
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)) ^a	0.0161, 0.0274	0.0186, 0.0382	0.0213, 0.0400
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.0179, 0.0278	0.0194, 0.0383	0.0227, 0.0404
Flack parameter	0.024(12)	0.057(13)	0.057(16)
Δρ _{max} Δρ _{min} (e/Å ³)	0.826, -0.745	1.447, -0.607	0.599, -0.596

^a*R*₁ = Σ|*F*_o|-|*F*_c|/Σ|*F*_o| for *F*_o²>2σ(*F*_o²); *wR*₂=Σ[w(*F*_o²-*F*_c²)]/Σ[w(*F*_o²)^{1/2}].

表 6.2 化合物 Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 的坐标和原子位移参数

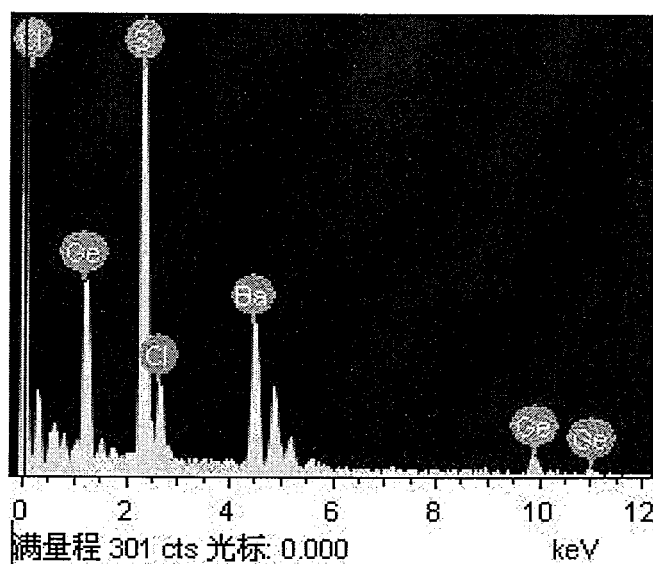
Atom	Oxidation	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Ba1	+2	6 <i>c</i>	0.67101(2)	0.92154(2)	0.02475(2)	0.02027(7)
Ba2	+2	2 <i>b</i>	0.6667	1.3333	0.20788(3)	0.01497(9)
Ge1	+4	6 <i>c</i>	0.88408(4)	1.33218(4)	-0.14327(3)	0.01275(9)
S1	-2	6 <i>c</i>	0.91345(10)	1.33908(10)	0.03490(10)	0.01782(19)
S2	-2	6 <i>c</i>	0.74987(10)	1.06989(10)	0.26941(8)	0.0168(2)
S3	-2	6 <i>c</i>	0.66524(10)	1.11660(10)	-0.20703(9)	0.0172(2)
Cl1	-1	2 <i>b</i>	0.3333	0.6667	-0.03169(14)	0.0190(4)
Cl2	-1	2 <i>a</i>	1.0000	1.0000	0.0008(3)	0.0581(10)

表 6.3 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的坐标和原子位移参数

Atom	Oxidation	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Ba1	+2	6c	0.67132(3)	0.92077(3)	0.91768(3)	0.01952(9)
Ba2	+2	2b	0.3333	0.6667	1.22473(5)	0.01701(14)
Si1	+4	6c	0.55280(15)	0.88150(15)	0.58187(12)	0.0127(3)
Se1	-2	6c	0.75636(6)	1.06603(6)	0.66724(5)	0.01778(13)
Se2	-2	6c	0.66139(6)	1.11476(6)	1.14786(5)	0.01604(13)
Se3	-2	6c	0.91057(6)	1.33721(6)	0.90464(5)	0.01674(12)
Cl1	-1	2b	0.3333	0.6667	0.9717(2)	0.0207(5)
Cl2	-1	2a	1.0000	1.0000	0.9186(4)	0.0477(9)

表 6.4 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的坐标和原子位移参数

Atom	Oxidation	Wyckoff	x	y	z	U(eq)
Ba1	+2	6c	0.67186(4)	0.92080(4)	0.03296(3)	0.03296(3)
Ba2	+2	2b	0.6667	1.3333	-0.15982(5)	0.01721(14)
Ge1	+4	6c	0.67013(7)	0.55581(7)	0.19805(5)	0.01302(14)
Se1	-2	6c	0.69024(7)	0.76491(7)	0.28567(5)	0.01780(14)
Se2	-2	6c	0.66243(7)	1.10918(7)	0.26591(5)	0.01747(14)
Se3	-2	6c	0.65954(7)	0.57527(7)	0.01534(5)	0.01877(14)
Cl1	-1	2b	0.3333	0.6667	0.0885(2)	0.0194(6)
Cl2	-1	2a	1.0000	1.0000	0.0402(3)	0.0419(8)

图 6.1a. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的 EDX 能谱图

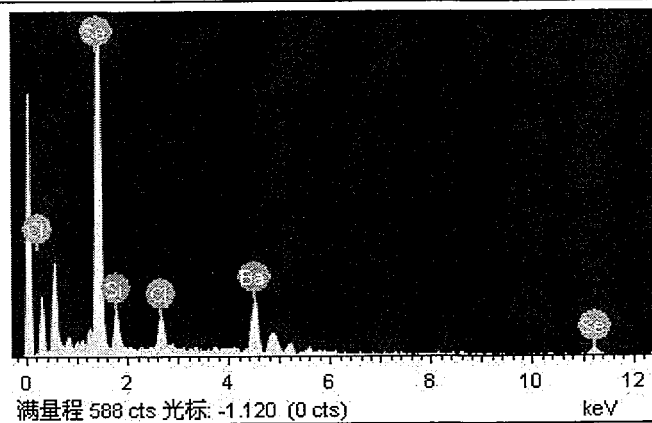


图 6.1b. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的 EDX 能谱图

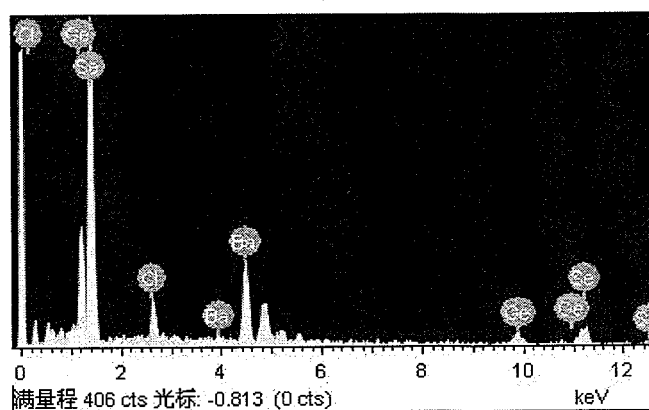


图 6.1c. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的 EDX 能谱图

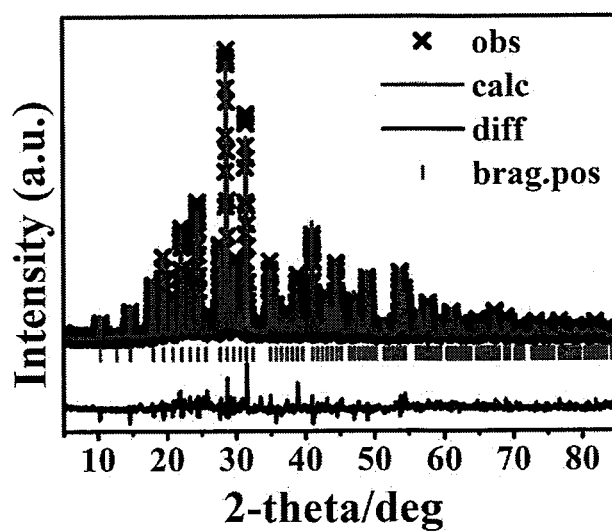
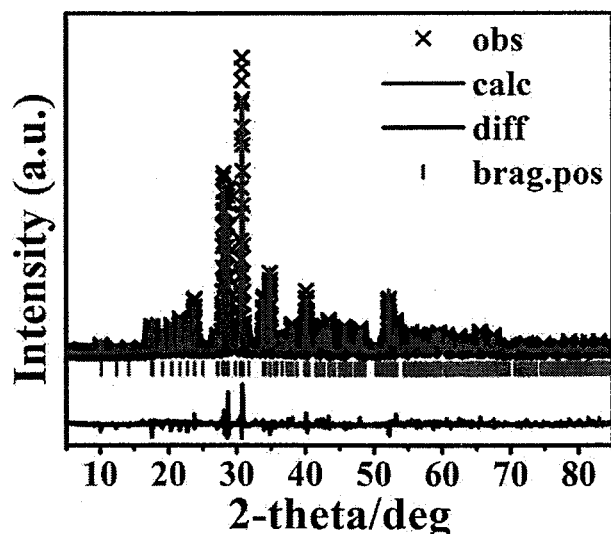
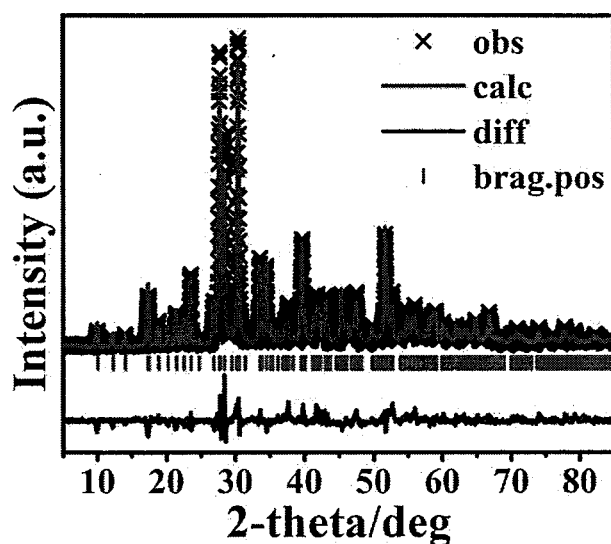


图 6.2a. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的 X 射线粉末衍射图

图 6.2b. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的 X 射线粉末衍射图图 6.2c. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的 X 射线粉末衍射图

6.2.2 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的性能表征

化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的热重分析 (TG) 是在差热分析仪 (NETZSCH STA 449C 449c) 上测量。热特性测量范围为室温到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和参比物的功率差随着温度变化的关系是在差示扫描量热 (DSC) 仪器 (NETZSCH DTA 404PC) 上测量的。参比物 (Al_2O_3) 和手工挑选的晶体样品 (约 20 mg) 被封闭在氧化铝坩埚中, 在一个恒定的氮气流下以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度从室温加热到 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 。从差示扫描量热法 (DSC) 曲线中可知, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在 $730\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个熔化吸热峰。

由 TG 和 DSC 测量结果表明, 在 N_2 气氛(图 6.3)下化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 以下是稳定存在的。

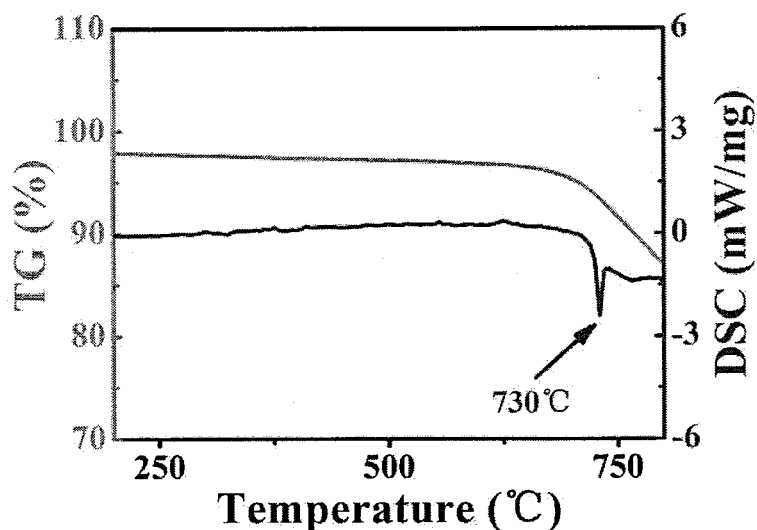


图 6.3. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的 TG 和 DSC 图

粉末样品的紫外-可见光漫反射光谱测量是在室温下使用配有积分球 Perkin-Elmer Lambda $\lambda 950$ 紫外-可见分光光度计完成的。 BaSO_4 作为参照物, 测量的光谱范围为 $0.2 \sim 2.5\text{ }\mu\text{m}$ 。根据 Kubelka-Munk 吸收与反射转换公式^[352]: $F(R) = (1-R)^2/(2R)$, 可作图 $F(R)$ -Energy ($1240/\lambda$)。吸收边的延长线至横坐标的交点(即外推法)就是化合物的能隙 E_g 。红外光谱在 FT-IR 光谱仪 (Nicolet 6700) 上完成的。如图 6.4 所示, 紫外-可见光漫反射率光谱和红外光谱显示化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在两个重要的大气透明窗口($3 \sim 5$ 和 $8 \sim 14\text{ }\mu\text{m}$)是没有光学吸收的。表明化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 有优异的近红外透过性能。化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的光学带隙为 2.91 eV , 与其颜色(黄色)一致, 大于商业非线性光学晶体 AgGaS_2 的能隙值(2.62 eV)。^[77]一般来说, 大带隙的 NLO 晶体拥有较高的激光损伤阈值, 这是非常有利于提高化合物的性能。带隙结果显示 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 可能有比 AgGaS_2 更大的激光损伤阈值。化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的紫外可见光漫反射光谱测量结果如图 6.5 所示, 其带隙值分别为 1.76 和 1.89 eV , 和深红色 AgGaSe_2 的带隙值(1.82 eV)相近。^[320]

化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的粉末倍频效应的测试是根据 Kurtz 和 Perry 等提出的方法:^[353]在室温下, YAG 激光器产生的波长为 1064 nm , 经过 OPO 泵浦, 得到波长为 2050 nm 的激光照射被测晶体粉末, 将所产生的 1025 nm

的二次谐波强度与在同等测试条件下的参比 AgGaS_2 样品所产生的二次谐波强度进行比较。非线性光学测试时, 筛选的颗粒度为 $30 \sim 46$, $46 \sim 74$, $74 \sim 106$, $106 \sim 150$, 和 $150 \sim 210 \mu\text{m}$ 。图 6.6 和 6.7 是化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的粉末倍频效应随着颗粒度变化曲线图, 表明这三个化合物都是非相位匹配。其中, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的粉末倍频效应与商用非线性晶体 AgGaS_2 对比非常的弱。而 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在颗粒度为 $46 \sim 74 \mu\text{m}$ 时, 通过实验对比其粉末倍频效应应在同等条件下为商用 AgGaS_2 倍频值的 2.4 倍。

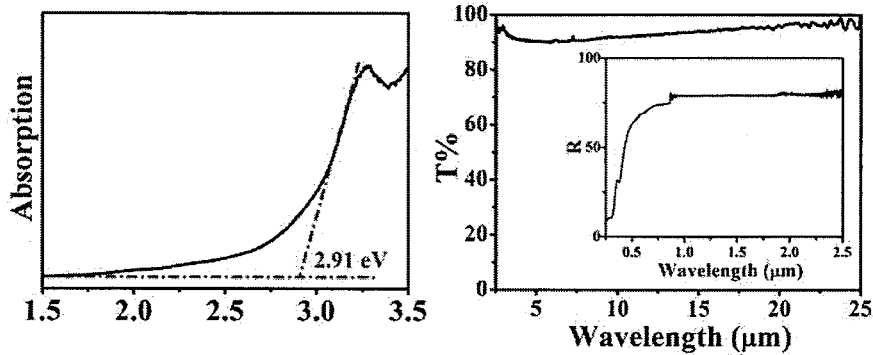


图 6.4. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的紫外可见光漫反射谱图和红外谱图

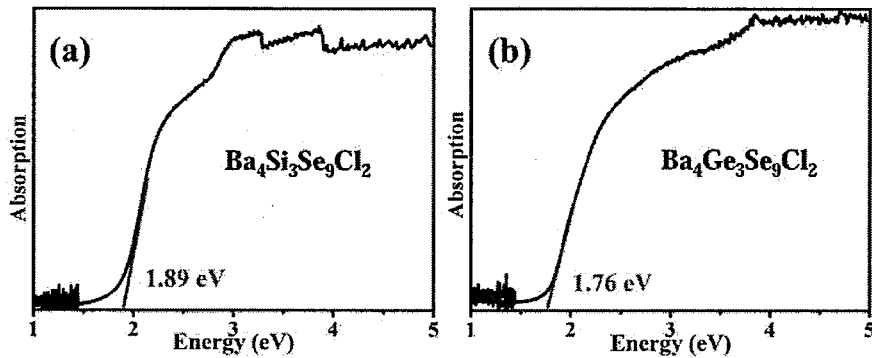


图 6.5. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的紫外可见光漫反射谱图

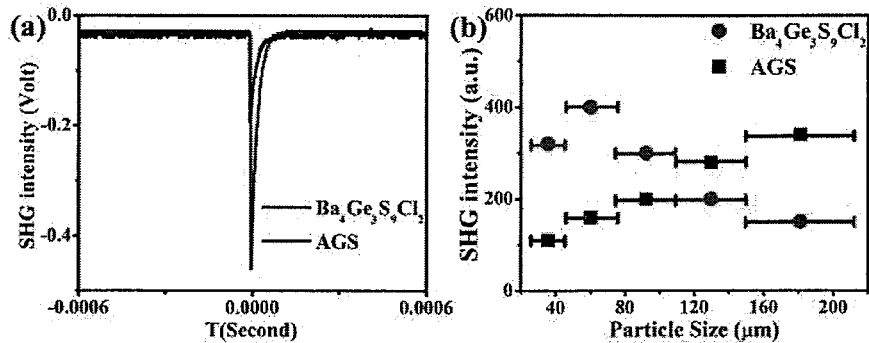


图 6.6. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的倍频信号和其倍频响应随着颗粒度变化情况图

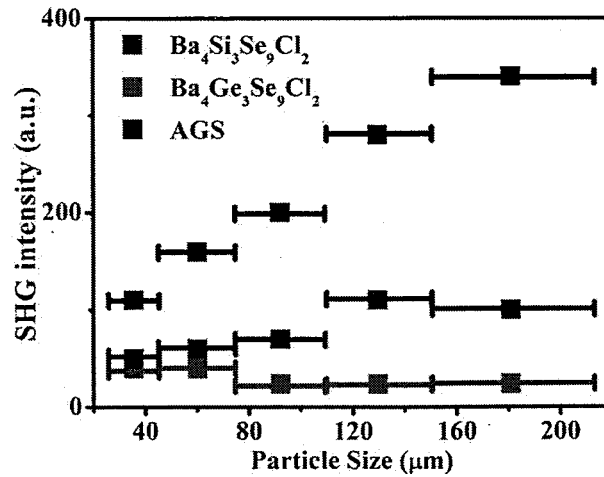


图 6.7. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 的倍频响应随着颗粒度变化情况图

6.2.3 计算参数

所有计算包括几何优化、电子结构和态密度等，均采用 Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件包来实现的。^[139] 计算采用投影缀加平面波赝势 (PAW)^[161,213] 和广义梯度近似 (GGA) 下的应用非常广泛的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 交换关联函数。^[354] 在几何优化过程中，平面波截至能为 500 eV，倒易空间采用 Monkhorst-Pack 方法^[214] 进行 k 点取样，k 点网格的密度为 0.05 Å。晶胞和原子充分放开优化，直到总能收敛为 0.1 meV，力收敛到 0.02 eV/Å。在静态自洽和性质计算的时候，平面波截至能为 500 eV，k 点网格的密度为 0.02 Å。在线性和二阶非线性光学性质计算时，化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 AgGaS_2 的剪刀差值分别设为 0.36 eV 和 1.79 eV。

6.3 结果和讨论

所得到的三个同构化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ ，都属于六方空间群为 $P6_3$ (No. 173) 的化合物。此系列的化合物的晶胞参数变化如下： $a = b = 9.8200(4) \sim 10.0915(4)$ Å 和 $c = 12.0544(12) \sim 12.5091(8)$ Å。其晶胞参数随着原子半径的增加而增大，顺序为： $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2 < \text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2 < \text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。为了描述简便，我们以 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 为例子对其结构进行了详细的讨论。该化合物有两个独立的 Ba 原子占据着 6c 和 2b 位点，两个独立的 Cl 原子占据着 2b 和 2a 位点，一个独

立 Ge 原子占据着 6c 位点，三个独立的 S 原子都占据着 6c 位点。在不对称单元中，所有的原子都是完全占据。

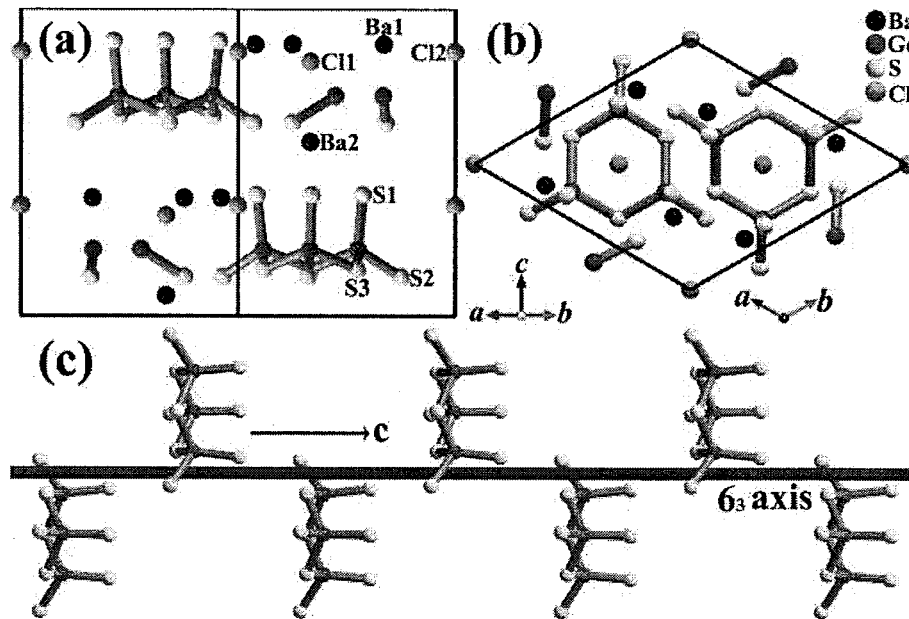


图 6.8. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的结构图

Ba 原子和 Cl 原子在化合物中的配位情况如图所示。其中，Ba1 与三个 S 原子和两个 Cl 原子形成 BaS_3Cl_2 多面体，Ba2 与六个 S 原子和一个 Cl 原子形成 BaS_6Cl 多面体。其中，Ba1-S 的键长范围为 $3.2081(10) \sim 3.4040(11) \text{ \AA}$ ，Ba2-S 的键长范围为 $3.1393(18) \sim 3.1760(10) \text{ \AA}$ ，Ba1-Cl 的键长范围为 $2.9369(4) \sim 3.0698(5) \text{ \AA}$ ，Ba2-Cl 的键长为 $3.1393(18) \text{ \AA}$ 。 GeS_4 四面体中 Ge-S 的键长范围为 $2.1609(12) \sim 2.2674(8) \text{ \AA}$ ，S-Ge-S 夹角的变化范围为 $102.45(4)^\circ \sim 114.52(4)^\circ$ 。这种畸变的四面体在其他已知的化合物中是很常见的，如 Ba_2GeS_4 ($2.178(3) \sim 2.198(4) \text{ \AA}$)， $^{[355]} \text{Ba}_2\text{Ge}_2\text{S}_6$ ($2.171(3) \sim 2.289(4) \text{ \AA}$) $^{[356]}$ 和 $\text{K}_3\text{Ga}_3\text{Ge}_7\text{S}_{20}$ ($2.216(3) \sim 2.238(3) \text{ \AA}$)。 $^{[357]}$ 如图 6.8 所示，孤立的 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环是由三个畸变的四面体通过共用顶角 S 原子形成的，在单胞中两个孤立的 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环沿着 6_3 对称轴叠加在一起，其中 Ge-S1 与 c 轴平行。因此，在晶体中 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环所在的平面可以看作是沿着 6_3 对称轴叠加的准平面， Ba^{2+} 和 Cl^- 离子填充在结构的空隙中。 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环在化合物 EuGeS_3 $^{[358]}$ 和 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 的结构中也存在。在化合物 EuGeS_3 中，原胞中两个 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环存在反演中心，从而促使化合物为空间群为 $P\bar{1}$ 的中心对称化合物。而在非心化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 中，原胞中两个 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环沿着 6_3 对称轴叠加在一起。尽管 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的空间群

都为 $P6_3$, 但是他们的并不是完全相同的。具体来说, 我们去除了化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 中的 Na^+ 离子, 同时用 Cl^- 离子替换化合物中的一个 S^{2-} 离子, 从而保持化合物的电中性。利用分子结构裁剪, 我们成功获得了三个空间群不变的新型红外非线性材料 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。

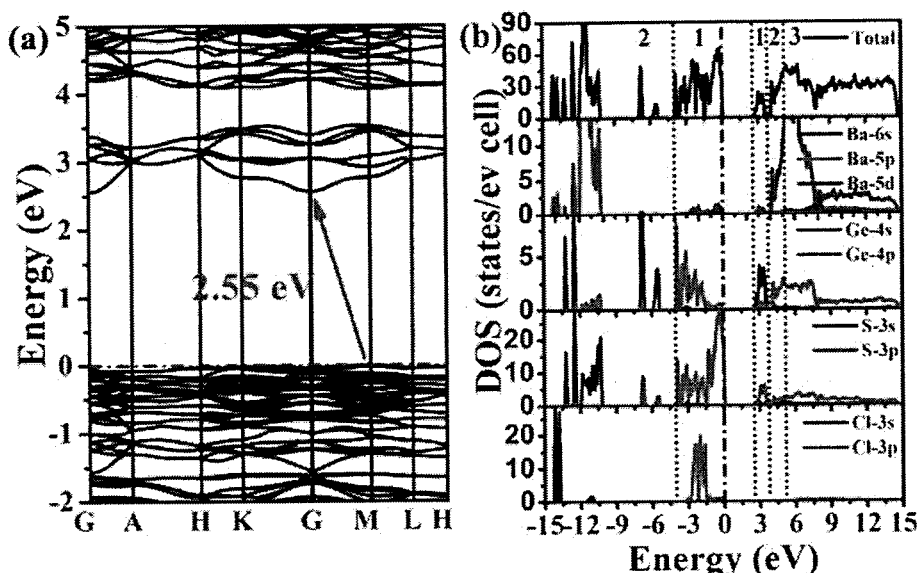


图 6.9. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的能带和态密度图

在基于密度泛函理论(DFT)的基础之上, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的能带结构图和态密度如图 6.9 所示。化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的价带顶和导带底分别位于 M 和 A 点, 说明该化合物是间接带隙半导体, 计算的能隙为 2.55 eV, 比实验能隙(2.91 eV)稍小。这种差异主要是态密度的计算过程中由于交换关联势的不连续导致对能带的低估造成的。从态密度中可知, 价带顶主要包含 S-3p 轨道。在费米面以上, 导带底主要由 Ba-5d, Ge-4s, S-3p 以及少量的 Ge-4p, S-3s 轨道组成。半导体化合物在可见光-紫外的光学性质主要是由费米能级附近的轨道决定的。因此, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的能隙吸收主要是电子由占有的 S-3p 轨道到未占有 Ba-5d, Ge-4 和 S-3p 轨道的跃迁造成的。

利用密度泛函计算了化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的介电函数, 其中包括实部和虚部。其中化合物的平均静态介电常数的理论计算值为 $\epsilon^{\text{ave}}(0)$ 为 5.62。计算的光学吸收边为 2.62 eV, 于实验值 (2.91 eV) 相近, 可以认为是电子从 S-3p 轨道到 Ba-5d, Ge-4s, Ge-4p 和 S-3p 轨道的带间跃迁造成的。化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的静态双折射率为 0.019, 小于 AgGaS_2 的静态双折射率(0.039)。^[359] 如此小的双折射率表明化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$

可能是非相位匹配化合物，实验测得的结果与此一致。

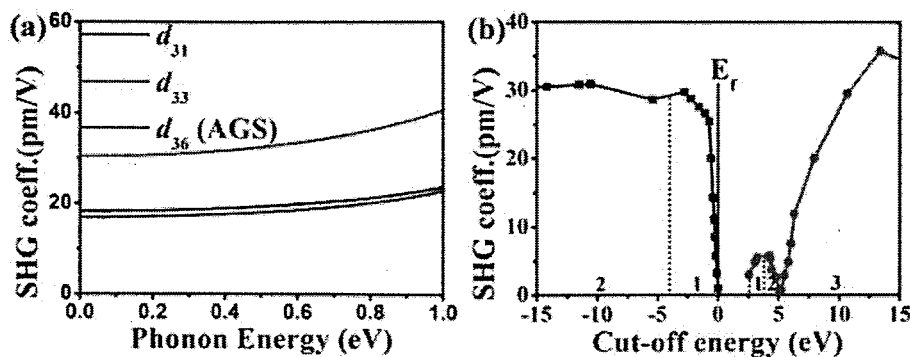


图 6.10. 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的动态倍频系数变化曲线图和倍频系数 d_{33} 随截止能变化情况

化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 属于六方晶系，点群为 6 的化合物。根据 Kleinman 规则， $^{[360]}\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 有两个独立的非零二阶非线性光学张量，即(d_{31} 和 d_{33})。图 6.10 为化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 倍频系数随能量的变化曲线，在 $2.05\ \mu\text{m}$ ($0.61\ \text{eV}$)激光波长下，倍频系数 d_{31} 和 d_{33} 分别为 $20.02\ \text{pm/V}$ 和 $33.63\ \text{pm/V}$ ，大于 AgGaS_2 的倍频系数 ($18.74\ \text{pm/V}$)。在实验观测中，化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的倍频响应在在 $2.05\ \mu\text{m}$ ($0.61\ \text{eV}$)激光波长下 $46 \sim 74\ \mu\text{m}$ 颗粒度范围内是 AgGaS_2 晶体倍频系数的 2.4 倍。与此同时，我们在相同的条件下计算了 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 晶体的非线性光学系数。在 $2.05\ \mu\text{m}$ ($0.61\ \text{eV}$)激光波长下，化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 倍频系数 d_{31} 和 d_{33} 分别为 $2.72\ \text{pm/V}$ 和 $6.81\ \text{pm/V}$ ，平均倍频系数 $d_{\text{ave}} = (d_{31} + d_{33})/2$ 为 $4.77\ \text{pm/V}$ ，远小于化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的倍频系数 ($26.83\ \text{pm/V}$)。

为了探索倍频响应的来源，静态倍频系数 d_{33} 随截止能的变化曲线由图 6.10 所示。理论计算表明倍频响应主要来源 VB-1, CB-1, CB-2 和 CB-3 区域。结合图 6.9 可以得出，VB-1 区域主要有 S-3p 轨道与少量的 Ge-4p, Ba-5d 和 Cl-3p 轨道组成，CB-1 区域主要由 S-3p 和 Ge-4s 轨道以及少量的 Ba-5d 组成。CB-2 区域的主要贡献来自 Ge-4p 和 Ba-5d 及少量的 S-3p 轨道，而 CB-3 区域主要由 Ba-5d 以及少量 Ge-4p 和 S-3p 轨道组成。由此得出，化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的倍频响应应该是由电子从 S-3p 到 S-3p, Ge-4s, Ge-4p 和 Ba-5d 的跃迁造成的。因此，阴离子基团 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 和 Ba^{2+} 离子是化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 倍频响应的主要来源。

为了进一步探索同构化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 倍频响应巨大差异的

来源, 我们利用剪刀差调整化合物的带隙, 使两个化合物带隙一致为 3.49 eV ($\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 的实验光学带隙)。由阴离子理论可知, ^[361-363]化合物的非线性光学性质可以认为是微观阴离子基团光学响应的总和。在前面结构讨论部分可知, 同构化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的微观阴离子基团都是 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环。然而化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 倍频系数 ($d_{31} = -10.73 \text{ pm/V}$, $d_{33} = 17.73 \text{ pm/V}$) 远大于晶体 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 的倍频系数 ($d_{31} = -3.82 \text{ pm/V}$, $d_{33} = 9.06 \text{ pm/V}$)。仔细对比两个晶体结构, 可以发现在化合物 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 中 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 环通过 Na 离子进一步形成了准平面, 这降低化合物的倍频响应, ^[364]其他红外非线性化合物维度与倍频强度也存在同样依赖关系, 如 $\text{A}_3\text{Ta}_2\text{AsS}_{11}$ ($\text{A} = \text{K}$ 和 Rb)^[365]和 AAsSe_2 ($\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$)。^[366]

6.4 结论

利用晶体 $\text{NaBa}_4\text{Ge}_3\text{S}_{10}\text{Cl}$ 结构中的柔性 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 基元, 创新性地对其进行结构裁剪, 成功获得了三个新型红外 NLO 硫卤材料 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$, $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。其中, 化合物 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 的倍频响应在在 2.05 μm (0.61 eV) 激光波长下 46 ~ 74 μm 颗粒度范围内是 AgGaS_2 晶体倍频系数的 2.4 倍。理论计算表明非线性光学效应主要来源于电子从 $[\text{Ge}_3\text{S}_9]^{6-}$ 阴离子基团跃迁到未占有的 Ba-5d 轨道造成的。因此, 我们可以提高硫卤化合物非线性活性基元的密度, 从而增强化合物的倍频效应。我们研究证实硫卤化合物可以有效的提高纯硫属化合物的能隙, 并展现出较大的倍频响应。这为同时提高非线性光学材料倍频响应和带隙提供了思路。结构裁剪设计材料的思路为“结构-功能”导向材料的合成具有指导意义。

第七章 总结与展望

7.1 全文总结

本论文从两个方面开展研究：一方面基于密度泛函理论预测了三类新颖的二维材料，并对它们的物性展开了研究；一方面利用分子剪切方法设计了具有零维阴离子基团的非线性光学晶体，并结合第一性原理计算方法对化合物的电子结构、光学性质进行了详细的分析。我们的研究极大地丰富了材料化学，同时对功能材料结构导向的设计研究具有重大的指导意义。论文的主要结论如下：

1. 基于密度泛函理论，成功发现了类石墨烯 Mg_3N_2 二维材料。理论证实，该材料具有极强的稳定性，其分解温度为 $2000\text{ K} \sim 2500\text{ K}$ ，具有合适直接带隙(1.86 eV)，和已知的二维 MoS_2 相近。二维本征结构的载流子迁移率为 $10^3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ，优于传统 MoS_2 ($50 \sim 220\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)与多层的 Phosphorene 相当。由 Mg_3N_2 单层卷成的扶手型和摇椅型纳米管都是直接带隙半导体，当其纳米管的半径大于 $10\text{ \AA}$ 时，能隙趋近于定值。这些研究表明 Mg_3N_2 二维半导体可以用于下一代高性能场效应晶体管。

2. 采用基元组装的方法预测了一种新的由二维 MoS_2 结构。该结构具有六方对称性，呈现半金属特性，是本征的拓扑绝缘体，其非平凡的拓扑带隙为 109 meV ，超过了已经报道的 $1\text{T}'\text{-MoS}_2$ (80 meV) 和 so-MoS_2 (25 meV)。计算结果同时还表明，该其二维 MoS_2 本征的拓扑特性来源于金属 $d-d$ 能带反转，可以在相当大范围施加晶格应变（压缩 4%到拉伸 3%），从而保持其拓扑本性不变。

3. 利用第一性原理成功预言在层状 MN_2 ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$)材料中也存在拓扑绝缘体。本征的二维 MN_2 是不稳定的，通过表面钝化(氢化)处理，可以获得稳定的二维拓扑绝缘体 MN_2H_2 ，其带隙为 $70 \sim 124\text{ meV}$ 。此外，该晶态材料在应变下可以实现拓扑相转变。

4. 利用分子裁剪方法，得到三个非心结构晶体： $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ ， $\text{Ba}_4\text{Si}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 和 $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{Se}_9\text{Cl}_2$ 。其中， $\text{Ba}_4\text{Ge}_3\text{S}_9\text{Cl}_2$ 在 $2.05\text{ }\mu\text{m}$ 激光波长下在 $46 \sim 74\text{ }\mu\text{m}$ 颗粒度范围的二阶非线性光学响应大约是同颗粒度商用 AgGaS_2 的 2.4 倍。由第一性原理计算

结果可知，其非线性光学响应主要来源于电子从 S-3p 轨道到 S-3p, Ge-4s, Ge-4p, Ba-5d 反键轨道的跃迁。这种分子剪切策略对于设计新型性能导向的功能材料具有重大的意义。

7.2 展望

1. 对于二维半导体材料这一方面，我们的研究仅仅局限于第一性原理计算得到的载流子迁移率，其纳米器件化的模拟还没有进行。对于其稳定性的分析，也仅仅是少数原子在第一性原理框架下的模拟，其更为详细的热力学性质也值得研究。

2. 二维 MoS₂ 一直是研究的热点，因其优越的半导体性能而被人熟知。我们只是发现了其一个亚稳态相，该相具有本征的量子霍尔效应。是否还存在其它的相，其晶界处多元环并存对于其电子结构的影响如何？这些都对于进一步理解过渡金属化合物的性质有着重要的影响。

3. 二维 MoN₂ 是近年来才合成的层状材料，是不可多得的磁性晶体。其结构类似 MoS₂，也存在多种亚稳态相。进一步研究表明，氢化可以进一步提高它的稳定性，使其拥有类似 MoS₂ 的性质。其卤化对结构和性质的影响也是值得深入研究的。

4. 由化合物 NaBa₄Ge₃S₁₀Cl 和 Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 的结构变化关系受到启发，可以保持化合物骨架不变，利用分子剪切手段，微观调控化合物的元素的比例，在更为广阔的体系中，尝试设计合成更多新型的红外非线性光学晶体。

5. 对于非心化合物 NaBa₄Ge₃S₁₀Cl 和 Ba₄Ge₃S₉Cl₂，其二阶非线性光学性能测试表明 NaBa₄Ge₃S₁₀Cl 倍频效应远远小于 Ba₄Ge₃S₉Cl₂，我们的理论计算同样证实该结论。然而由阴离子基团理论可知，非心化合物 NaBa₄Ge₃S₁₀Cl 和 Ba₄Ge₃S₉Cl₂ 的倍频响应都来源于[Ge₃S₉]⁶⁻阴离子基团，其值应该相差不会太大，这与实验和理论计算不符。相关工作应该值得研究。