

# 平面应变对二维单层 $\text{MoSi}_2\text{N}_4$ 能带结构和光电性质的影响

袁 罡<sup>1</sup>, 马新国<sup>1,2</sup>, 贺 华<sup>2</sup>, 邓水全<sup>3</sup>, 段汪洋<sup>1</sup>, 程正旺<sup>1</sup>, 邹 维<sup>1</sup>

(1. 湖北工业大学 理学院, 武汉 430068; 2. 湖北省能源光电器件与系统工程技术研究中心, 武汉 430068; 3. 中国科学院 福建物质结构研究所 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

**摘要:** 二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  具有优异的载流子运输能力与出色的化学稳定性, 受到了广泛关注, 但其光电性质与外加平面应变间的内在关系尚未展开深入探讨。本研究采用平面波超软赝势方法探索了平面应变对二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  能带结构和光电性质的影响, 发现单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  为间接带隙半导体, 其价带顶由  $\text{Mo}4d$  轨道和部分  $\text{N}2p$  轨道杂化而成, 导带底则均由  $\text{Mo}4d$  轨道组成。在拉应变作用下, 单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的带隙逐渐变窄且光生载流子的有效质量不断减小; 在压应变作用下, 其带隙逐渐变宽, 光生载流子的有效质量缓慢增大。值得注意的是, 当压应变  $\varepsilon=-2.8\%$  时, 体系由间接带隙转变为直接带隙。单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的光学吸收表现出明显的各向异性, 且在平面应变作用下光吸收带边发生了不同程度的移动, 有效地拓展了体系的光谱响应范围, 有利于提升光电特性。这可为进一步研究二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  在新型可调谐纳米光电器件领域的应用提供理论指导。

**关键词:** 二维材料; 平面应变; 光电性质; 第一性原理; 能带结构

中图分类号: O471 文献标志码: A

## Plane Strain on Band Structures and Photoelectric Properties of 2D Monolayer $\text{MoSi}_2\text{N}_4$

YUAN Gang<sup>1</sup>, MA Xinguo<sup>1,2</sup>, HE Hua<sup>2</sup>, DENG Shuiquan<sup>3</sup>, DUAN Wangyang<sup>1</sup>, CHENG Zhengwang<sup>1</sup>, ZOU Wei<sup>1</sup>

(1. School of Science, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China; 2. Hubei Engineering Technology Research Center of Energy Photoelectric Device and System, Wuhan 430068, China; 3. State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou 350002, China)

**Abstract:** Two-dimensional (2D) monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  has attracted wide attention due to its excellent carrier transport capacity and chemical stability. However, the relationship between its photoelectric properties and applied plane strain has not been thoroughly explored. The effect of plane strain on band structures and photoelectric properties of 2D monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  is revealed by the plane-wave ultrasoft pseudopotentials. The results show that the monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  is an indirect band gap semiconductor. Its top of valance band is dominated by  $\text{Mo}4d$  orbitals and partly contributed by  $\text{N}2p$  orbitals, while its bottom of conduction band is mainly contributed by  $\text{Mo}4d$  orbitals. Under tensile strain, band gap of monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  narrows gradually and effective mass of photogenerated carriers decreases continuously. Under compressive strain, the band gap widens gradually and the effective mass increases slowly. It is worth noting that a compressive strain ( $\varepsilon=-2.8\%$ ) results in transition from indirect to direct band gap. Optical absorption of monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  exhibits obvious anisotropy, which edge

收稿日期: 2021-05-18; 收到修改稿日期: 2021-07-06; 网络出版日期: 2021-11-01

基金项目: 结构化学国家重点实验室科学基金(20210028); 国家自然科学基金重点项目(51472081)

Science Foundation of State Key Laboratory of Structural Chemistry (20210028); National Natural Science Foundation of China (51472081)

作者简介: 袁 罡(1998-), 男, 硕士研究生. E-mail: marvinyuan@163.com

YUAN Gang (1998-), male, Master candidate. E-mail: marvinyuan@163.com

通信作者: 马新国, 教授. E-mail: maxg2013@sohu.com

MA Xinguo, professor. E-mail: maxg2013@sohu.com

shifts in different degree under the plane strain, effectively expanding the spectral response range of the system and beneficial to the photoelectric properties. These results provide a theoretical guidance for further research on the application of 2D monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  in the field of new tunable nano optoelectronic devices.

**Key words:** two-dimensional material; plane strain; photoelectric property; first-principles; band structure

通过微机械剥离技术获得石墨烯以来<sup>[1]</sup>, 二维(2D)材料凭借优异的光学、电学、热学等特性在诸多领域掀起了研究热潮<sup>[2-4]</sup>。近几年, 以二硫化钼为代表的二维过渡金属硫化物(TMDs)因具有稳定的类石墨烯层状结构、超大比表面积与高热导率而广泛应用于光催化<sup>[5]</sup>、太阳能电池<sup>[6]</sup>、传感器<sup>[7]</sup>和超级电容器<sup>[8]</sup>等前沿领域。尤其是片层状二硫化钼结构适配性强且能带结构易于调控, 可以实现可见光至近红外的连续探测光谱响应, 使其在纳米光电子器件领域具有极大的应用潜力<sup>[9]</sup>。但众多研究显示单层二硫化钼的器件响应速度并不高, 主要原因在于其较高的光生电子-空穴复合率和较低的载流子输运能力。

最近, 通过化学气相沉积法首次制备出结构稳定的二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  薄膜, 其本征光生载流子迁移率为单层  $\text{MoS}_2$  的 4~6 倍<sup>[10-11]</sup>。随后, 研究人员开展了大量工作以探索其力学、热学等方面的性质。单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  具有出色的机械性能, 拥有比石墨烯更大的泊松比且在双轴应变下可以承受高达 50.6 GPa 的拉伸强度<sup>[12-13]</sup>。通过迭代求解玻尔兹曼输运方程发现其在室温下的固有晶格热导率为 224 W/(m·K), 远高于部分常见的半导体材料<sup>[14]</sup>。垂直压缩应变驱动双层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  内部界面处不对称性电荷的重新分布, 使其由半导体性质过渡为金属性质, 为其可调谐电子性质的理论研究提供重要指导<sup>[15]</sup>。此外, 在  $\text{MoSi}_2\text{N}_4/\text{NbS}_2$  异质结构中还观察到较低的肖特基势垒高度, 将为构建全新的范德瓦尔斯异质结构器件创造更多的可能性<sup>[16]</sup>。这些进展主要集中在材料固有性质的探索与改性等方面<sup>[17-18]</sup>, 但其平面应变对能带结构与光电性质影响的系统研究尚未展开, 表现出较高的载流子迁移率和较强的光吸收能力的物理机理仍有待深入分析。另外, 上述研究常通过构建具有特殊基底材料的悬臂装置达到施加应变的目的, 但实际探测过程复杂且结果分析周期较长<sup>[19-21]</sup>。

第一性原理方法的应用可以得到实验研究难以获取的有用信息, 并从材料设计的角度分析结构的微小变化对体系光电性能的影响。为此, 本研究采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 对单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的结构稳定性与电子性质展开了细致分析, 并通过平面应变实现对其能带结构和光电性质的有

效调控, 以期为深入研究单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  在新型可调谐纳米光电器件领域的应用提供理论指导。

## 1 计算方法与物理模型

### 1.1 计算方法

采用了基于密度泛函理论的平面波超软赝势方法<sup>[22]</sup>。通过广义梯度近似(GGA)的 PBE 方案<sup>[23]</sup>处理电子间相互作用的交换关联能, 计算不同程度平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  总能量的变化情况, 还考虑了局域密度近似(LDA)的 CA-PZ 方案<sup>[24]</sup>。选取价电子组态为: N:  $2s^2 2p^2$ 、Si:  $3s^2 3p^2$ 、Mo:  $4s^2 4p^6 4d^5 5s^1$ , 描述离子实与价电子之间的相互作用, 其他轨道视为芯电子进行计算。为了提高计算精度, 平面波截断能取 320 eV。自洽精度设为每个原子能量收敛至  $2.0 \times 10^{-6}$  eV, 第一布里渊区按  $8 \times 8 \times 1$  进行分格, 达到收敛性要求。采用 BFGS 算法对结构模型进行优化, 每个原子能量收敛至  $5.0 \times 10^{-6}$  eV 内, 原子受力不超过 0.01 eV/nm, 原子的最大位移不超过  $5 \times 10^{-4}$  nm。所有计算均通过 CASTEP 软件完成<sup>[25]</sup>。

对二维材料施加平面应变会改变其原子间距, 进而影响不同原子轨道之间的耦合强度, 最终导致其禁带宽度发生变化。在  $x, y$  方向施加均匀应力, 导致的晶格应变( $\epsilon$ )定义为晶格常数的变化量与晶格常数之比, 由公式(1)表示:

$$\epsilon = (a - a_0) / a_0 \quad (1)$$

其中,  $a_0$  和  $a$  分别表示未施加应力与施加应力后单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的晶格常数。 $\epsilon < 0$  表明施加的是压应力,  $\epsilon > 0$  表明施加的是拉应力。加应力后对晶胞内所有原子也进行了同样标准的完全弛豫。

### 1.2 结构模型

单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  呈六方蜂窝状, 两个略微弯曲的 SiN 单层与  $\text{MoN}_2$  层形成类三明治的插层结构。3×3 周期结构单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  超胞的结构俯视图与侧视图如图 1 所示, 为避免周期性边界的相互作用, 模型的真空层厚度选为 1.5 nm。优化后的晶格常数为  $a=b=0.290$  nm, 与实验值十分接近<sup>[10]</sup>。计算结构优化后的部分晶格参数, 其中 Si-N 键长( $d_1, d_2$ )分别为 0.175 和 0.174 nm, Mo-N 键长( $d_3$ )为 0.208 nm, 层高( $t$ )为 0.699 nm, 这些结果与之前的报道相符<sup>[12]</sup>。

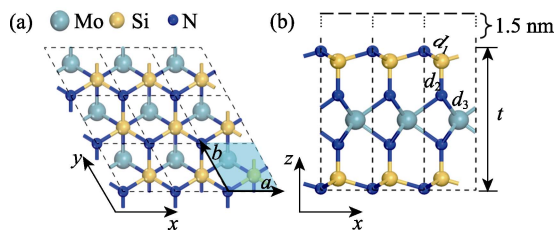


图 1 单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 3×3 超胞的结构俯视图(a)与侧视图(b)  
Fig. 1 (a) Top view and (b) side view of 3×3 supercell monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构稳定性

为了深入分析单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的结构稳定性, 采用 GGA 和 LDA 两种方法计算不同程度平面应变下其总能量的变化情况(图 2(a)), 可以清晰地看到, 不同计算方法所获得的总能量变化曲线趋势相似, 且在应变范围内没有发现明显的能量突变。这表明在研究应变范围内, 单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的几何结构始终保持稳定, 没有被破坏, 与之前报道中提到单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 具有良好的弹性性质相符<sup>[10]</sup>。

此外, 通过有限元位移法计算声子色散曲线来评估材料的动力学稳定性, 如图 2(b)所示。单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的声子谱中具有 3 支声学支格波和 18 支光

学声格波, 且整个布里渊区内没有出现负频率的振动模式。这表明结构处于局域能量极小值的附近, 进一步表明其具有较高的结构稳定性。

### 2.2 电子性质

材料的电子结构将决定光生载流子的产生、复合及运输等相关性质。沿图 3(a)所示的布里渊区高对称点方向进行电子性质的相关计算, 发现单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 是禁带宽度为 1.79 eV 的间接带隙半导体。与 Bafkrky 等<sup>[12]</sup>的计算结果相同, 但略低于实验所得结果<sup>[10]</sup>, 这是密度泛函理论在计算带隙时普遍存在的误差所导致的。图 3(b)所示的态密度图中可以看出, 费米能级附近单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的导带底几乎全部来自于 Mo 原子的贡献, 而价带顶则是由 Mo 原子与 N 原子共同作用。同时, Mo 原子轨道与 N 原子轨道在价带顶附近存在明显的能级重叠, 显示它们之间存在较强的轨道杂化作用。最低未占据分子轨道(LUMO)和最高占据分子轨道(HOMO)图更直观地展示了这些导带底和价带顶附近的轨道分布。值得注意的是, Si 原子仅占据了导带与价带深处的少部分能级, 而在价带顶和导带底附近几乎没有态密度分布。可以预见在单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 中两个 SiN 层对整个结构起类似外层保护作用, 而其电子性质主要受 MoN<sub>2</sub> 层的影响。

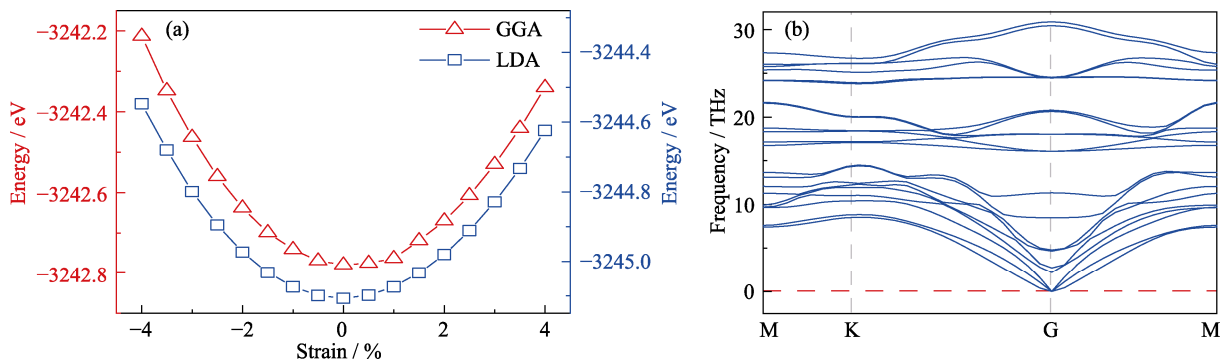


图 2 单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(a)不同程度应变下总能量的变化曲线和(b)声子色散曲线  
Fig. 2 (a) Total energy under different strain and (b) phonon dispersions of monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

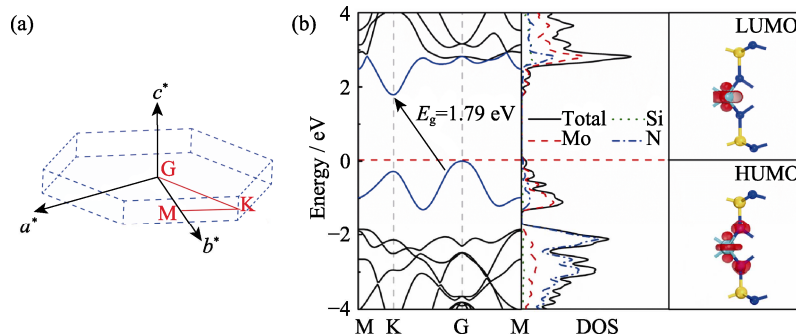


图 3 单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>(a)布里渊区路径, (b)能带结构、态密度图及 LUMO-HUMO 图  
Fig. 3 (a) Path of the Brillouin region, (b) band structure, density of states and LUMO-HUMO diagram of monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub>

### 2.3 能带结构

不同程度平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的能带结构如图 4 所示。可以看出, 能带结构发生的显著变化均与价带中 K 点能量的大小及 G 点附近能级的相对移动有关。当施加拉应变时, 单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的价带顶始终位于 G 点, 导带底附近能量随应变的增加而逐渐减小, 带隙逐渐减小; 当施加压应变时, K 点向高能级方向移动, 带隙逐渐增大。从图中还可清晰地看出平面应变对带隙的影响呈现明显的不对称性, 在单层 TMDs 的相关研究中也发现类似的变化趋势<sup>[26-27]</sup>。值得注意的是, 当  $\varepsilon = -2.8\%$  时价带顶由 G 点转移到 K 点, 单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  由间接带隙转变为直接带隙。以上现象表明, 布里渊区中不同高对称点

对应变的敏感程度不同, 且这种差异与不同应变程度下原子的弛豫紧密相关。

为了更好地了解平面应变对单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  电子结构产生影响的微观机理, 有必要对原子间的成键进行详细的分析。为此, 计算了不同程度平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的态密度图(图 5), 可以清晰地看出, 在  $-4 \sim -2$  eV 能量范围内 Mo 原子 d 轨道和 N 原子 p 轨道之间存在强烈的轨道杂化, 对应 Mo-N 键的共价性特征, 且 Mo 原子 d 轨道态密度的贡献明显小于 N 原子 p 轨道。在费米能级附近, Mo 原子 d 轨道与 N 原子 p 轨道态密度的形状十分相似, 表明两者之间的电子共用程度较高, 即形成了类似于  $\delta$  键的相互作用。值得注意的是, 单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  中每个

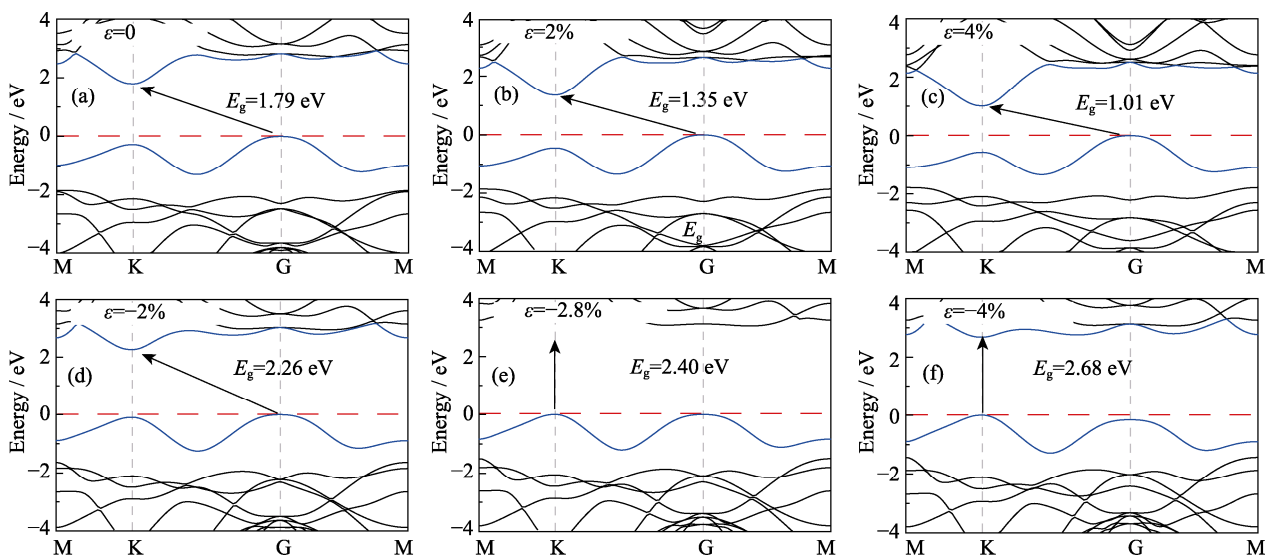


图 4 平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的能带结构

Fig. 4 Band structures of monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  under the plane strain

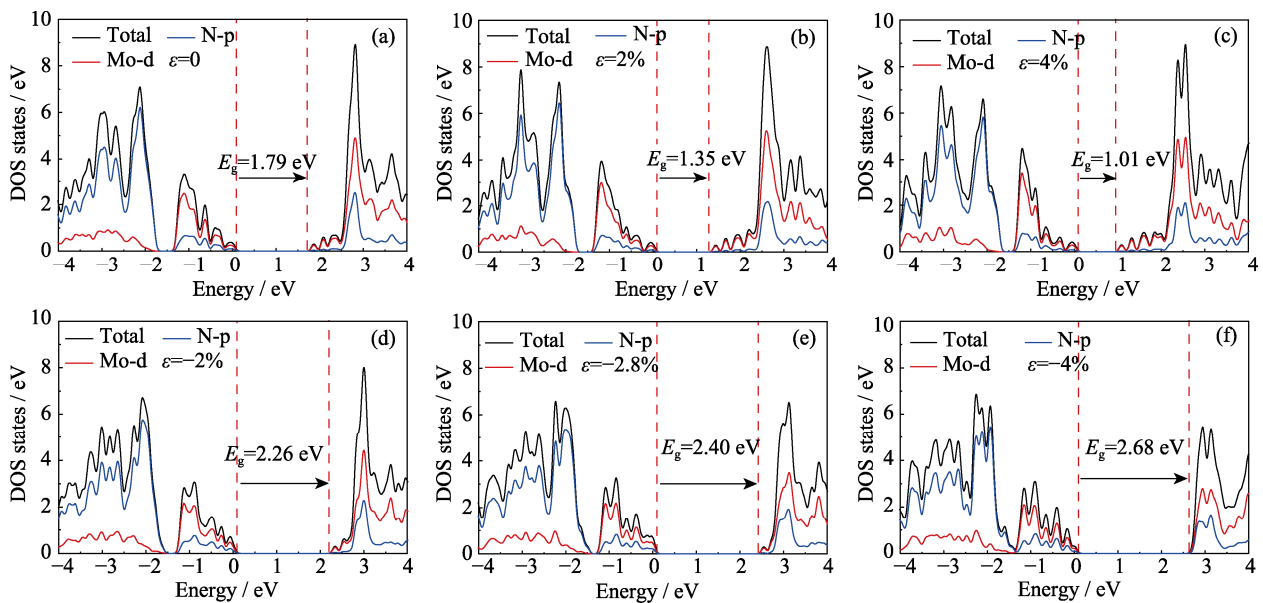


图 5 平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的总态密度与分态密度

Fig. 5 Total and partial density of states of monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  under the plane strain

Colorful figures are available on website

Mo 原子分别与周围六个相邻的 N 原子共价键合。尽管 Mo 原子与 N 原子之间存在共价键, 但由于它们的电负性不同, 仍然会发生电荷偏移, 影响两者的电子轨道。在平面应变作用下, Mo 原子与 N 原子的相对位置发生了改变, 进而影响两者之间的成键性质和不同轨道间的耦合强度, 最终导致单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的能带结构发生显著变化。在具有相同镜像对称键合构型的单层 MoS<sub>2</sub> 相关研究中也发现类似性质<sup>[28-29]</sup>。

二维单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 具有出色的电荷传输能力, 为此本研究计算了平面应变下其光生载流子的有效质量。通过第一性原理计算得到二维材料的能带曲线后, 根据空间结构转换关系进行相应的坐标变换, 并在高对称点路径上均匀取点, 得到  $E-k$  的函数关系。则载流子的有效质量可以表示为:

$$m^* = \hbar^2 / \alpha \quad (2)$$

式中,  $\alpha = \partial^2 E(k) / \partial k^2$ ,  $\hbar$  为约化普朗克常量。为保证计算精度, 选取导带底与价带顶极值点附近的数据点利用二次函数曲线  $E(k) = E_0 + \beta k + \alpha k^2$  进行拟合, 可以得到相应的二次项系数  $\alpha$ 。随后通过式(2)求出光生载流子的有效质量  $m^*$ , 结果如图 6 所示。

平面应变对二维单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 光生电子与空穴的有效质量均产生了一定的影响。相比而言, 电子有效质量的变化更加显著。根据载流子迁移率公式  $\mu = q\bar{t} / m^*$  ( $m^*$  为载流子有效质量,  $q$  为电量,  $\bar{t}$  为平均自由程)可知, 光生电子和空穴有效质量较小, 意味着电导率较高, 将有利于提高其载流子输运能力。综合来看, 随着平面拉应变程度加大, 单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的载流子输运能力逐渐变强。

为了更直观地得到载流子输运能力的变化情况, 还计算了体系在不同应变程度下的约化有效质量  $u = m_e^* m_h^* / (m_e^* + m_h^*)$ , 如表 1 所示。计算得到外加 4% 拉应变时的  $u$  值仅为  $0.183m_0$ , 远小于平衡态时的  $0.258m_0$ 。

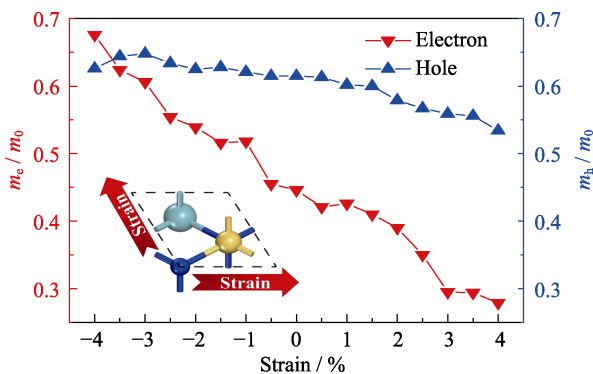


图 6 平面应变下单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 有效质量的变化  
Fig. 6 Change of effective mass on monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> under the plane strain

表 1 不同平面应变下单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 带隙、有效质量及约化质量的变化情况

Table 1 Band gap, effective mass and reduced mass of monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> under different plane strains

| Strain/% | $E_g/\text{eV}$ | $m_e^*/m_0$ | $m_h^*/m_0$ | $u$   |
|----------|-----------------|-------------|-------------|-------|
| -4       | 2.68            | 0.676       | 0.626       | 0.325 |
| -2       | 2.26            | 0.539       | 0.625       | 0.289 |
| 0        | 1.79            | 0.446       | 0.615       | 0.258 |
| 2        | 1.35            | 0.390       | 0.579       | 0.233 |
| 4        | 1.01            | 0.279       | 0.534       | 0.183 |

## 2.4 光学性质

光学性质是半导体物理性质中最值得关注的方面之一。计算电子结构时常使用单电子近似方法, 仅考虑电子激发。从量子力学的观点来看, 带间跃迁光吸收过程可以看作电子在电磁场的微扰下由低能占据态跃迁至高能未占据态的过程。在线性响应范围内, 根据电子跃迁规律以及 Kramers-Kronig 色散关系推导出的光学响应函数、复介电函数以及光吸收系数, 可分别表示<sup>[30-33]</sup>为:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (3)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{8\pi^2 e^2}{m^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times \frac{|e \cdot M_{CV}(K)|^2}{E_K^C - E_K^V} \quad (4)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2}{m^2 \omega^2} \cdot \sum_{V,C} \int_{\text{BZ}} d^3K \frac{2}{(2\pi)} \times |e \cdot M_K^{CV}|^2 \times \delta[E_K^C - E_K^V - \hbar\omega] \quad (5)$$

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

其中,  $e$  为电子电量;  $\omega$  为角频率;  $\hbar$  为普朗克常量; C 和 V 分别表示导带和价带;  $K$  表示倒格矢; BZ 为第一布里渊区;  $E_K^C$ 、 $E_K^V$  分别为导带和价带上的本征能级;  $|e \cdot M_K^{CV}|^2$  为动量跃迁矩阵元。用第一性原理的计算方法获得了二维材料的吸收光谱等信息, 计算得到了不同程度平面应变下的光吸收谱(图 7)。

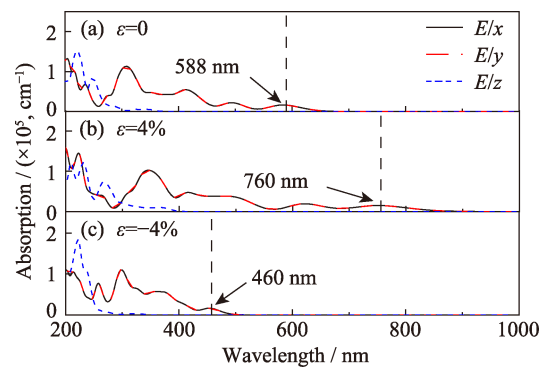


图 7 不同程度平面应变下单层 MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> 的光吸收谱  
Fig. 7 Optical absorption of monolayer MoSi<sub>2</sub>N<sub>4</sub> under the plane strain



图 7(a)为本征二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  在三个坐标轴方向的吸收光谱,可以看出其在紫外以及可见光波段具有良好的光吸收特性。同时,在  $E//x$  和  $E//y$  方向存在多个较为明显的光吸收峰,且这两个方向的光吸收曲线几乎完全重合,但与  $E//z$  方向的光吸收峰明显不同。图 7(b, c)可以看出在应变作用下,单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  光吸收系数的峰值以及最大波长吸收峰值的位置均有明显差异。总体来说,平面应变下单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的光吸收表现出一定的各向异性,这是由外加应变改变晶体结构的对称性而引起的。

本征态单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  最大波长的吸收峰位于 588 nm,与通过紫外-可见光谱仪所测出的吸收峰 (570 nm) 十分接近<sup>[34]</sup>。进一步观察可以发现,在平面应变作用下,其光吸收边发生不同程度的移动。平衡态单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的吸收带边在 700 nm 附近,而在 4%与-4%的平面应变作用下,其吸收带边分别移动至 900 与 500 nm 附近,这都是由自身的禁带宽度所决定的,对应吸收能量的电子从价带跃迁到导带底的电子跃迁过程。整体来看,应变作用有效拓展了单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的光响应区间,并显著提高了光吸收能力。

### 3 结论

本研究通过平面波超软赝势方法探讨了平面应变对二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  能带结构和光电性质的影响。结果显示二维单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的几何结构具有出色的稳定性,并且能够通过平面应变作用实现对其能带结构的有效调控。拉应变作用下,单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的带隙逐渐变窄,光生载流子的有效质量逐渐减小,载流子输运能力得以提升。压应变作用下,其带隙缓慢变宽,且当  $\varepsilon = -2.8\%$  时体系由间接带隙转变为直接带隙。通过原子轨道态密度图进一步揭示了产生这些变化的微观机理。不同程度平面应变作用下,单层  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  的光吸收谱也表现出明显的各向异性,且极大地拓展了光响应区间的范围,从而有利于提高光电性能。

#### 参考文献:

- [1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene. *Nature Materials*, 2007, **6**(3): 183–191.
- [2] XIA F N, WANG H, XIAO D, *et al.* Two-dimensional material nanophotonics. *Nature Photonics*, 2014, **8**(12): 899–907.
- [3] OOSTINGA J B, HEERSCHKE H B, LIU X L, *et al.* Gate-induced insulating state in bilayer graphene devices. *Nature Materials*, 2008, **7**(2): 151–157.
- [4] SEOL J H, JO I, MOORE A L, *et al.* Two-dimensional phonon transport in supported graphene. *Science*, 2010, **328**(5975): 213–216.
- [5] LI Y G, WANG H L, XIE L M, *et al.*  $\text{MoS}_2$  nanoparticles grown on graphene: an advanced catalyst for hydrogen evolution-reaction. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, **133**(19): 7296–7299.
- [6] BERNARDI M, PALUMMO M, GROSMAN J C. Extraordinary sunlight absorption and one nanometer thick photovoltaics using two-dimensional monolayer materials. *Nano Letters*, 2013, **13**(8): 3664–3670.
- [7] PERKINS F K, FRIEDMAN A L, COBAS E, *et al.* Chemical vapor sensing with monolayer  $\text{MoS}_2$ . *Nano Letters*, 2013, **13**(2): 668–673.
- [8] PATIL S, HARIE A, SATHAYE S, *et al.* Development of a novel method to grow mono/few-layered  $\text{MoS}_2$  films and  $\text{MoS}_2$ -graphene hybrid films for supercapacitor applications. *CrystEngComm*, 2014, **16**(47): 10845–10855.
- [9] 谢颖. 二硫化钼缺陷能带调制与室温中远红外光电探测性能研究. 济南: 山东大学晶体材料研究所博士学位论文, 2020.
- [10] HONG Y L, LIU Z B, WANG L, *et al.* Chemical vapor deposition of layered two-dimensional  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  materials. *Science*, 2020, **369**(6504): 670–674.
- [11] CAI Y Q, ZHANG G, ZHANG Y W. Polarity-reversed robust carrier mobility in monolayer  $\text{MoS}_2$  nanoribbons. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, **136**(17): 6269–6275.
- [12] BAFEKRY A, FARAHJ M, HOAT D M, *et al.*  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  single-layer: a novel two-dimensional material with outstanding mechanical, thermal, electronic, optical, and photocatalytic properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2021, **54**(15): 155303–1–8.
- [13] LI Q F, ZHOU W X, WAN X G, *et al.* Strain effects on monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$ : ideal strength and failure mechanism. *Physica E*, 2021, **131**: 114753–1–6.
- [14] YU J H, ZHOU J, WAN X G, *et al.* High intrinsic lattice thermal conductivity in monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$ . *New Journal of Physics*, 2021, **23**: 033005–1–8.
- [15] ZHONG H, XIONG W Q, LÜ P F, *et al.* Strain induced semiconductor to metal transition in  $\text{MA}_2\text{Z}_4$  bilayers. *Physical Review B*, 2021, **103**(8): 085124–1–7.
- [16] CAO L M, ZHOU G H, WANG Q Q, *et al.* Two-dimensional van der waals electrical contact to monolayer  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$ . *Applied Physics Letters*, 2021, **118**: 013106–1–6.
- [17] GUO S D, ZHU Y T, MU W Q, *et al.* Structure effect on intrinsic piezoelectricity in septuple-atomic-layer  $\text{MSi}_2\text{N}_4$  ( $M = \text{Mo}$  and  $\text{W}$ ). *Computational Materials Science*, 2021, **188**: 110223–1–8.
- [18] MORTAZAVI B, JAVVAJI B, SHOJAEI F, *et al.* Exceptional piezoelectricity, high thermal conductivity and stiffness and promising photocatalysis in two-dimensional  $\text{MoSi}_2\text{N}_4$  family confirmed by first-principles. *Nano Energy*, 2021, **82**: 105716–1–13.
- [19] HUI Y Y, LIU X F, JIE W, J *et al.* Exceptional tunability of band energy in a compressively strained trilayer  $\text{MoS}_2$  sheet. *ACS Nano*, 2013, **7**(8): 7126–7131.
- [20] TSOUKLERI G, PARTHENIOS J, PAPAGELIS K, *et al.* Subjecting a gr-aphene monolayer to tension and compression. *Small*, 2010, **5**(21): 2397–2402.
- [21] PENG Z W, CHEN X L, FAN Y L, *et al.* Strain engineering of 2D semiconductors and graphene: from strain fields to band-structure tuning and photonic applications. *Light: Science & Applications*, 2020, **9**: 190–215.
- [22] VANDERBILT D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Physical Review B*, 1990, **41**(11): 7892–7895.
- [23] TKATCHENKO A, DISTASIO R A, CAR R, *et al.* Accurate and efficient method for many-body van der waals interactions. *Physical Review Letters*, 2012, **108**(23): 236402–1–5.

- [24] ORTMANN F, BECHSTEDT F, SCHMIDT W G, *et al.* Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures. *Physical Review B*, 2006, **73(20)**: 205101.
- [25] SEGALL M D, LINDAN P, PROBERT M J, *et al.* First principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, **14(11)**: 2717–2744.
- [26] DONG L, NAMBURU R R, O'REGAN T P, *et al.* Theoretical study on strain-induced variations in electronic properties of monolayer  $\text{MoS}_2$ . *Journal of Materials Science*, 2014, **49(19)**: 6762–6771.
- [27] LI C, FAN B W, LI W Y. Bandgap engineering of monolayer  $\text{MoS}_2$  under strain: a DFT study. *Journal of the Korean Physical Society*, 2015, **66(11)**: 1789–1793.
- [28] MIAO Y P, MA F, HUANG Y H, *et al.* Strain effects on electronic states and lattice vibration of monolayer  $\text{MoS}_2$ . *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 2015, **71**: 1–6.
- [29] WU M S, XU B, LIU G, *et al.* The effect of strain on band structure of single-layer  $\text{MoS}_2$ : an *ab initio* study. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61(22)**: 227102–1–5.
- [30] LIN Q M, CUI J G, YAN X, *et al.* First-principles study on electronic structure and optical properties of single point defect graphene oxide. *Journal of Inorganic Materials*, 2020, **35(10)**: 1117–1122.
- [31] YU Z Q, ZHANG C H, LI S D, *et al.* Electronic structures and optoelectronic properties of C/Ge-doped silicon nanotubes. *Journal of Inorganic Materials*, 2015, **30(3)**: 233–239.
- [32] LI J, LIU T Y, YAO S A, *et al.* First principles study on the property of O vacancy in  $\text{LuPO}_4$  crystal. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(8)**: 879–884.
- [33] 沈学础. 半导体光谱和光学性质. 北京: 科学出版社, 2002: 1–32.
- [34] 洪艺伦. 新型二维层状过渡金属硅氮化合物的制备与物性研究: 合肥: 中国科学技术大学博士学位论文, 2020.