

[Article]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201708241

www.whxb.pku.edu.cn

类单晶硅结构 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ 新材料的力学与光学性质：第一性原理研究

方磊¹, 孙铭骏¹, 曹昕睿^{2,*}, 曹泽星^{1,*}¹厦门大学化学化工学院, 福建 厦门 361005²厦门大学物理学系, 福建省理论与计算化学重点实验室, 福建 厦门 361005

摘要: 基于单晶硅中 Si 的四面体成键特征及其结构单元的替换修饰, 我们设计了一种类单晶硅结构的新材料- $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 。通过广泛的第一性原理计算, 研究了这类材料的电子性质、力学性质和光学性质。计算结果表明, 这种新材料具有好的热力学稳定性和机械稳定性。该材料的禁带宽度为 3.32 eV, 价带底和导带顶都位于 Γ 点, 是直接带隙宽禁带半导体材料。该材料的维氏硬度和密度非常小, 不到单晶硅的十分之一, 是一类低密度的柔性多孔材料。此外, 该材料在紫外光区有强的吸收, 有望应用于蓝绿光发光二极管。

关键词: 第一性原理计算; $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 半导体材料; 低密度; 柔性材料; 光学性质

中图分类号: O649

Mechanical and Optical Properties of a Novel Diamond-Like $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ Single-Crystalline Semiconductor: a First-Principles Study

FANG Lei¹, SUN Mingjun¹, CAO Xinrui^{2,*}, CAO Zexing^{1,*}¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.² Department of Physics, and Fujian Provincial Key Laboratory of Theory and Computational Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005, Fujian Province, P. R. China.

Abstract: In this work, a monocrystalline silicon-like material, $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$, was designed by structural modification based on the tetrahedral bonding features of silicon. The electronic, mechanical, and optical properties of this material were explored by first-principles calculations. The obtained results revealed that this material shows high thermodynamic stability and mechanical stability. The bandgap for $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ was calculated to be 3.32 eV, and its valence and conduction bands were located at the Γ point, indicating that this material is a direct wide-bandgap semiconductor. The Vickers hardness and density of this material were very small, less than one-tenth of that of single-crystalline silicon. The novel compound is a flexible and porous material with low density, and its strong absorption in the UV region makes it a promising semiconductor for blue and green light-emitting diodes.

Key Words: First-principles calculations; $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ semiconductor; Low density; Flexible material; Optical property

Received: July 26, 2017; Revised: August 17, 2017; Accepted: August 21, 2017; Published online: August 24, 2017.

*Corresponding authors. Email: xinruicao@xmu.edu.cn (C.X.). Email: zxcao@xmu.edu.cn; Tel: +86-592-2186081(C.Z.).

The project was supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (20720150215) and the National Natural Science Foundation of China (21373164, 21673185).

中央高校基本科研业务费专项资金(20720150215)和国家自然科学基金(21373164, 21673185)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

1 引言

信息科技的高速发展对微电子技术提出了更高的要求,然而微电子技术中电子作为信息载体,其在晶格中的传输速度是有限的。如果以光作为信息载体,其信息处理速度将得到显著的提高。因此,光子载体和电子载体的融合统一是信息载体发展的趋势。传统的晶体硅是微电子器件中应用最成熟的半导体材料,但是,硅是间接带隙半导体材料,电子不能直接由价带底跃迁到导带顶,因此,晶体硅的发光效率很低。此外,晶体硅的禁带宽度为 1.12 eV,其光的吸收域主要集中在近红外区,这也大大限制了其在光电领域的应用¹。为了解决上述问题,研究者们发展了很多种硅基发光材料,如 Er 掺杂的硅基材料²、硅量子线发光材料³、硅基超晶格发光材料⁴以及多孔硅⁵等,其中多孔硅因其能在室温下光致发光而受到广泛的关注。然而,多孔硅对环境敏感、发光稳定性差、且存在制备工艺难度大等问题,其应用受到了限制^{6,7}。因此,高效率的“硅发光”一直是目前研究的难点和热点。

2014 年,实验上已成功合成出 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C})_4$ 分子⁸,随后我们组利用第一性原理方法对该分子作为结构单元的晶体材料的电子性质、光学性质、力学性质以及电子输运性质进行了相关的理论研究。计算结果表明,该材料的禁带宽度达到了 5.02 eV,是一种宽禁带半导体材料,并具有好的光电性能⁹。2007 年,Shao 等合成了 $(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Si}$ 分子,他们发现碳碳三键的 π 轨道与硅的原子轨道发生共轭,使其具有良好的量子发光产率¹⁰。为了在三维材料中实现这种共轭作用,我们首先优化了 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H})_4$ 的分子构型,根据得到的键长键角参数,在单晶硅结构的硅原子之间加入 $[-\text{C}\equiv\text{C}-$

$\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C}-]$ 结构单元,构筑一种具有跨空间共轭成键作用的共价框架材料,并运用第一性原理方法对该材料的电子性质、力学性质、光学性质等进行了研究,探明这种结构修饰对硅基材料光电性质的影响。

2 理论模型和计算方法

基于 $(\text{Ar}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Si}$ 分子构型,我们构造了 $(\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4\text{Si}$ 分子,在 B3LYP/6-311+G(*d, p*)水平下¹¹,对该分子构型进行了气相优化,优化得到的结构如图 1a 所示。根据得到的键长键角参数,我们构建了 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ 晶体的初始三维空间结构(图 1b)。为了节省计算量,其构型优化和性质计算均采用原胞($\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ 结构单元)进行。

本文密度泛函理论计算在 VASP 软件包中完成¹²,分别采用 GGA-PBE¹³ 和 HSE06¹⁴ 泛函对 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ 的能带结构进行了计算。计算中的截断能(E_{cut})为 500 eV,布里渊区 k 网格点设置为 $3 \times 3 \times 3$,能量收敛标准为 1.0×10^{-5} eV·atom⁻¹,力的收敛标准为 0.01 eV·nm⁻¹。该材料的弹性性质和光学性质采用 CASTEP 软件¹⁵ 进行计算。为了评估 Si 原子 d 轨道对态密度的贡献,我们在 DMol3 软件中¹⁶,应用 GGA-PBE 泛函和 DND 基组,计算了 $\text{Si}(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}\equiv\text{C})_4$ 的态密度分布。表 1 给出了以上三种软件优化得到的 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 晶体晶格常数。

3 结果与讨论

3.1 稳定性

3.1.1 结合能与分解能

材料的稳定性一般可以通过结合能来体现,

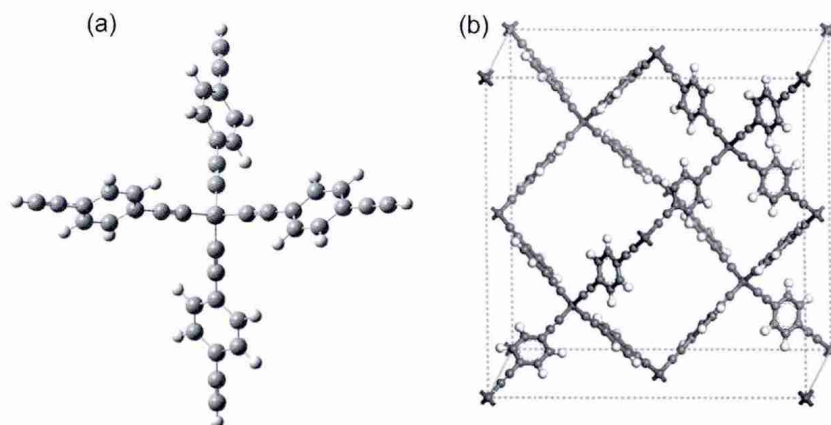


图 1 (a) $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Si}$ 的分子构型和(b) $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 晶体结构

Fig.1 (a) Configurations of $\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{Si}$ molecule and (b) $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ crystal.

表 1 计算预测的晶胞参数

Table 1 Optimized lattice parameters by the different softwares.

Software	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
VASP	1.916	1.918	1.918	59.9	60.0	60.1
CASTEP	1.913	1.915	1.912	59.9	60.1	60.2
DMol3	1.925	1.921	1.921	60.0	59.8	59.8

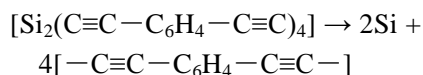
axial lengths: *a*, *b*, *c* in nm and axial angles: α , β , γ in degree.

结合能越大, 材料越稳定。本文结合能的计算采用如下公式^{17,18}:

$$E_b = [E_{(\text{tot})} - \{xE_{(\text{Si})} + yE_{(\text{C})} + zE_{(\text{H})}\}]/n \quad (1)$$

其中, E_b 是结合能, $E_{(\text{tot})}$ 为晶胞总能量, $E_{(\text{Si})}$ 、 $E_{(\text{C})}$ 、 $E_{(\text{H})}$ 分别是晶胞中 Si 原子、C 原子、H 原子的能量, x 、 y 、 z 分别为晶胞中 Si 原子、C 原子、H 原子的个数, n 为晶胞中总原子个数。为了更好评估该材料的稳定性, 我们还计算了 Si 单晶和 β -SiC 晶体的结合能用于比较。计算得到 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 晶体、Si 晶体以及 β -SiC 晶体的结合能分别为 6.0、4.6、6.5 $\text{eV} \cdot \text{atom}^{-1}$, 其中, β -SiC 是一种高稳定性的多功能材料, 被广泛用于电子、信息、航空航天、高级耐火材料等领域。可见, 我们设计的 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 材料和 β -SiC 晶体的结合能接近, 应当具有很好的热力学稳定性。

材料的分解能同样可以表征体系的热力学稳定性, 为此我们进一步计算了 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 原胞的分解能。该晶体分解为各种片段的形式较多, 这里只考虑了直接分解其结构单元的形式, 即:



上式中硅的能量采用单晶硅为参考, 链接单元的能量采用聚苯炔的能量为参考。计算结果表明, 该原胞的分解需要的能量为 1.12 eV, 表明新

设计的 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 晶体具有很高的热力学稳定性。

3.1.2 结构弛豫

新材料在高温下的热稳定性或结构弛豫性质, 对其实际应用十分重要。因此, 本文利用 DMol³ 软件, 采用 GGA-PBE 方法, 分别模拟了该材料在 300 和 900 K 的构型变化行为, 其中第一性原理分子动力学模拟的总时长设为 6 ps, 步长设为 1 fs。从模拟的结果来看, 中心 Si 原子与跟其相连的碳碳三键之间会发生剧烈的摆动, 因此, 我们将碳碳三键中与 Si 相距较远的 C 原子标记为 C^* , 并画出其与 Si 原子距离的径向分布函数, 进而来评估不同温度下材料结构的弛豫情况, 具体的结果如图 2 所示。

图 2 中出现的峰位表明出现概率最大的 Si-C* 距离。从图 2a 可以看出, 300 K 下 Si-C* 之间最可能的距离为 0.305 nm, 且不同时间段下的三条峰型几乎完全一致, 这说明 300 K 下材料的结构是非常稳定的。图 2b 为 900 K 下 Si-C* 距离的径向分布函数, 三个时段的 Si-C* 径向分布函数曲线的峰均位于 0.305 nm 处, 但是 0-2 ps 对应的峰型与 2-4 ps 和 4-6 ps 存在一定差别, 这主要是 $\text{C}_{40}\text{H}_{16}\text{Si}_2$ 晶体在高温下刚开始的结构波动性较大, 随着时间的推移, 其结构逐渐稳定, 因而在 2-4 ps 和 4-6 ps 时段对应的峰型基本一致,

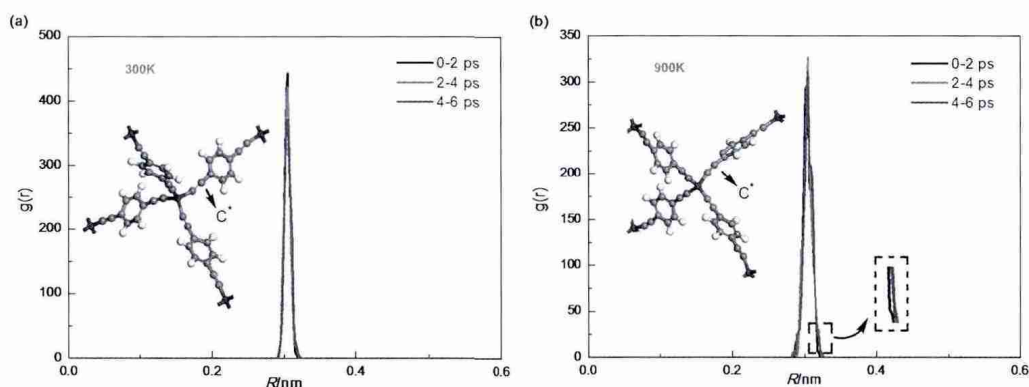
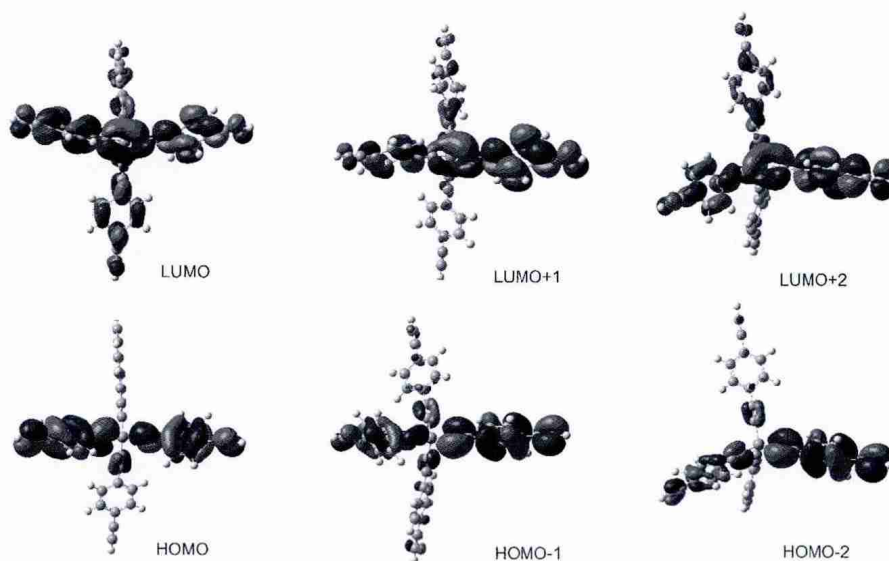
图 2 中心 Si 原子与 C^* 距离的径向分布函数

Fig.2 Calculated radial distribution function of the Si-C* distance.

(a) 300 K, (b) 900 K.

图3 $C_{40}H_{20}Si$ 分子前线分子轨道Fig.3 Selected frontier molecular orbitals of $C_{40}H_{20}Si$.

这说明 900 K 下, 该材料不会发生键的断裂, 其结构具有很高的稳定性。模拟中, 结构单元的摆动源于结构的形貌变化, 揭示其超软的结构特性。

3.2 电子性质

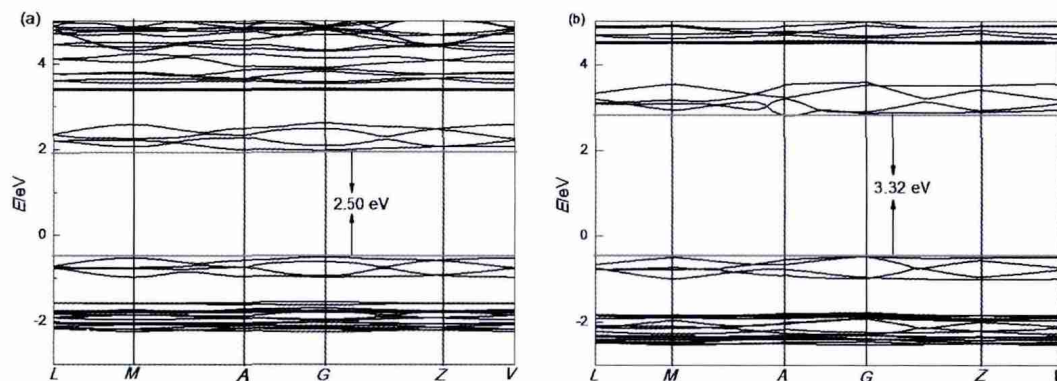
3.2.1 前线分子轨道

图 3 给出了单体分子 $C_{40}H_{20}Si$ 的前线分子轨道, 从这些分子轨道分布可以看出, C 原子对 $C_{40}H_{20}Si$ 分子的占据轨道有很大贡献, 而中心 Si 原子则几乎没有贡献。但在非占据轨道上, Si 原子的 d 轨道可以和碳碳三键的 π^* 轨道相互作用, 形成空间延展的离域键, 和 Shao 等报道的分子体系类似¹⁰。可以推测, $C_{40}H_{20}Si$ 分子应具有好的量子发光产率。

3.2.2 能带结构和态密度

众所周知, 密度泛函理论中的广义梯度近似

方法(GGA)和局域密度近似(LDA)方法计算材料能带时会低估带隙值, 而杂化泛函由于加入一部分 Hartree-Fock 交换能, 可以改进带隙值的预测。因此, 我们分别采用了 GGA-PBE 和 HSE06 方法对 $Si(C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C)_4$ 晶体的能带结构进行了计算, 获得的能带结构图见图 4。如图 4 所示, 两种计算方法得到的能带图形状基本一致, 其价带底和导带顶都位于 Gamma 点, 是直接带隙宽禁带半导体材料, GGA-PBE 和 HSE06 方法得到的带隙值分别为 2.50 和 3.32 eV。与 PBE 相比, HSE06 方法计算得到的导带部分整体向高能方向移动, 使得材料的带隙变宽。图 5 是利用 DMol³ 程序包在 GGA/PBE/DND 水平下, 计算得到的 $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体的总态密度(TDOS)图和 Si 与 C 原子的分态密度(PDOS)图。由于 H 原子外层仅有一个价电子且

图4 GGA-PBE (a)和 HSE06 (b)方法预测的 $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体能带结构Fig.4 Predicted band structures by GGA-PBE (a) and HSE06 (b) of $C_{40}H_{16}Si_2$ crystal.

The high-symmetry points in the Brillouin zone: $L(-0.5, 0, 0.5)$, $M(-0.5, -0.5, 0.5)$, $A(-0.5, 0, 0)$, $G(0, 0, 0)$, $Z(0, -0.5, 0.5)$, $V(0, 0, 0.5)$.

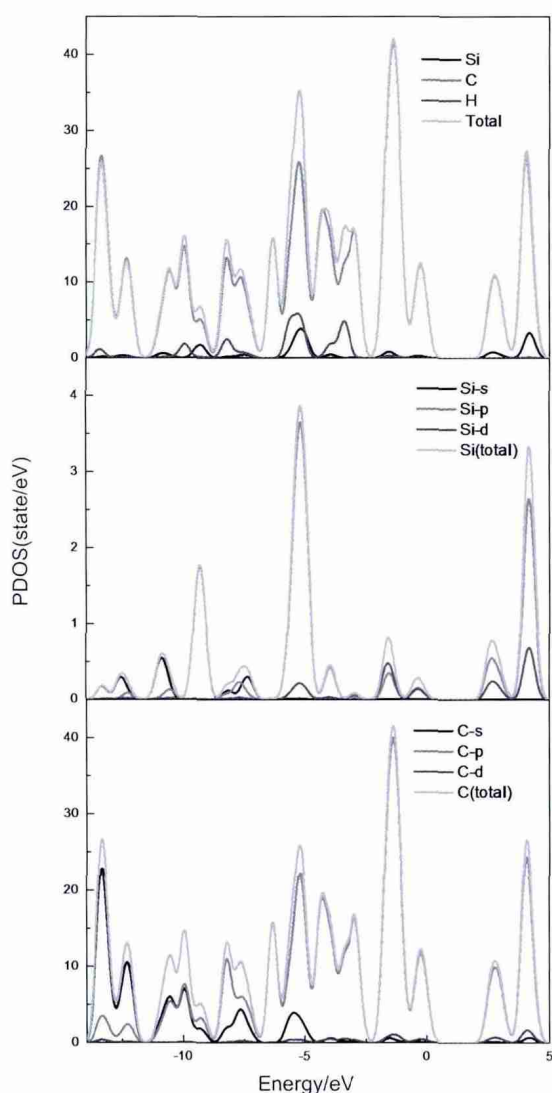


图5 $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体的总态密度(TDOS)与分态密度(PDOS)

Fig.5 Predicted total density of states (TDOS) and partial density of states (PDOS) of $C_{40}H_{16}Si_2$ crystal.

color online.

其对总态密度的贡献很小,因此,我们并未给出H原子的分态密度图。

从计算得到的态密度图可知, $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体的价带部分和导带部分具有一定的离域性,其中能量较高的价带部分的态密度主要是C原子p轨道的贡献,Si原子的p轨道和d轨道也有较少的贡献。能量较低的导带部分的态密度是由C原子的p轨道、Si原子的p轨道和d轨道共同贡献,这说明Si的d轨道与C≡C的 π^* 轨道形成d- π^* 共轭作用,这种跨空间的共轭作用可以使分子具有较高的量子发光效率¹⁰。由此可见,通过对单晶硅进行结构单元替换修饰,我们将其由间接带隙半导体材料变成了直接带隙半导体材料,同时其

带隙宽度由原来的1.12增加到3.32 eV,这些变化都将拓展硅基材料在光电器件设计中的应用。

3.3 力学性质

材料的弹性模量能够反映出其抵抗外界形变能力的大小,利用CASTEP软件包,我们在一系列应变模式下,对应力应变进行拟合,进而得到材料的弹性系数。本文计算的 $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体,属于正交晶系,一共有九个独立分量 C_{11} 、 C_{12} 、 C_{13} 、 C_{22} 、 C_{23} 、 C_{33} 、 C_{44} 、 C_{55} 和 C_{66} 。此外,我们还计算了C(金刚石)、Si、 β -SiC晶体在立方晶系下的弹性系数作为比较,计算结果如表2所示。

正交晶系的机械稳定性条件^{19,20}为:

$$C_{11} + C_{12} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23} > 0,$$

$$C_{22} + 2C_{33} - 2C_{23} > 0,$$

$$C_{11} > 0, C_{22} > 0, C_{33} > 0, C_{44} > 0,$$

$$C_{55} > 0, C_{66} > 0 \quad (2)$$

由表2计算可知, $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体满足机械性稳定的条件,具有机械稳定性。利用表2中的弹性系数,我们采用Voigt-Reuss-Hill近似²¹,分别计算了这四种材料的杨氏模量 E 、体积模量 B 以及剪切模量 G ,计算公式如下:

$$B = (B_V + B_R)/2 \quad (3)$$

$$G = (G_V + G_R)/2 \quad (4)$$

其中, B_V 、 B_R 、 G_V 和 G_R 分别是Voigt和Reuss方法得到的体积模量以及剪切模量,计算公式如下:

$$9B_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) + 2(C_{12} + C_{23} + C_{31}) \quad (5)$$

$$15G_V = (C_{11} + C_{22} + C_{33}) - (C_{12} + C_{23} + C_{31}) + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \quad (6)$$

$$1/B_R = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{23} + S_{31}) \quad (7)$$

$$15/G_R = 4(S_{11} + S_{22} + S_{33}) - 4(S_{12} + S_{23} + S_{31}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \quad (8)$$

其中 S 为柔度系数。

杨氏模量 E 和泊松比 ν 可通过下式计算^{22,23}:

$$E = 9BG/(3B + G) \quad (9)$$

$$\nu = (3B - 2G)/(6B + 2G) \quad (10)$$

根据Chen等的报道²⁴,材料的维氏硬度 H_v 可通过以下公式来近似计算:

$$H_v = 2(G^3/B^2)^{0.585} \quad (11)$$

此外,我们还计算了这四种材料的密度(ρ),以上所有的计算结果见表3。

杨氏模量可以反映材料抵抗外界形变的能力,通常数值越大,则越难发生形变。由表3可知,C(金刚石)的杨氏模量很大,很难发生形变,而 $C_{40}H_{16}Si_2$ 晶体的杨氏模量仅7.3 GPa,极易发生形变。 B 与 G 的比值可作为材料延展性和脆性的判据²⁵,一般大于1.75为塑性材料。由上表可知

表2 C、Si、β-SiC、C₄₀H₁₆Si₂晶体的弹性常数

Table 2 Elastic constants of C, Si, β-SiC and C₄₀H₁₆Si₂ crystals.

Crystal	C ₁₁	C ₁₂	C ₁₃	C ₂₂	C ₂₃	C ₃₃	C ₄₄	C ₅₅	C ₆₆
C	1067.5	130.6	0	0	0	0	578.2	0	0
Si	159.0	60.7	0	0	0	0	70.3	0	0
β-SiC	391.4	134.0	0	0	0	0	249.5	0	0
C ₄₀ H ₁₆ Si	15.0	8.3	4.9	11.1	9.2	13.9	4.6	1.0	5.1

C: diamond, Si: silicon, β-SiC: beta-silicon carbide.

表3 C、Si、β-SiC、C₄₀H₁₆Si₂晶体的杨氏模量E、体积模量B、剪切模量G、泊松比ν、维氏硬度H_v和密度ρ

Table 3 Properties of C, Si, β-SiC and C₄₀H₁₆Si₂ crystals, including Young's modulus E, bulk modulus B, shear modulus G, Poisson ratios ν, Vickers hardness H_v and density ρ.

Crystal	E/GPa	B/GPa	G/GPa	ν	H _v /GPa	ρ/(g·cm ⁻³)
C	1039.1	442.9	531.5	0.11	97.3	3.54
Si	125.5	93.4	60.9	0.28	13.4	2.33
β-SiC	323.0	219.8	191.2	0.26	36.7	3.24
C ₄₀ H ₁₆ Si ₂	7.3	9.0	2.7	0.36	0.87	0.18

我们设计的 C₄₀H₁₆Si₂ 晶体的 B 与 G 的比值约为 3.3, 应当是一种可塑性较好的材料。从计算得到的维氏硬度可知, C(金刚石)的硬度最大, C₄₀H₁₆Si₂ 晶体的硬度非常小, 说明该材料非常柔软。值得注意的是, C₄₀H₁₆Si₂ 晶体密度仅为 0.18 g·cm⁻³, 是一种低密度的材料。综上所述, 我们设计出的 C₄₀H₁₆Si₂ 晶体是一种低密度的三维柔性多孔材料。

3.4 光学性质

光在存在光吸收的介质中传播时, 其相对介电函数一般用复数表示²⁶,

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (12)$$

其中 ϵ_1 和 ϵ_2 分别是介电函数 $\epsilon(\omega)$ 的实部和虚部, ϵ_1 和 ϵ_2 可分别由下述公式获得²⁷:

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (13)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \left(\frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \right) \int d^3K \sum_{mm'} |\langle K_n | P | K_{n'} \rangle|^2 \times f(K_n) \quad (14)$$

$$(1 - f(K_{n'})) \delta(E_{K_n} - E_{K_{n'}} - \hbar\omega)$$

式中 M 为积分主值, ω 为光子频率, V 为晶胞体积, e 和 m 分别为电子电荷和质量, K 为晶体动量特征值, K_n 为导带波函数, K_{n'} 为价带波函数, P 为动量运算符, f(K_n) 为费米函数, E 为晶体能量, $\hbar\omega$ 为入射光子能量。根据 ϵ_1 和 ϵ_2 的大小, 可推导出材料的光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 、反射率 R(ω) 以及能量损失谱 L(ω) 等, 这里只给出与本文计算相关的光吸收系数 $\alpha(\omega)$ 计算公式²⁸:

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[(\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega))^{1/2} - \epsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \quad (15)$$

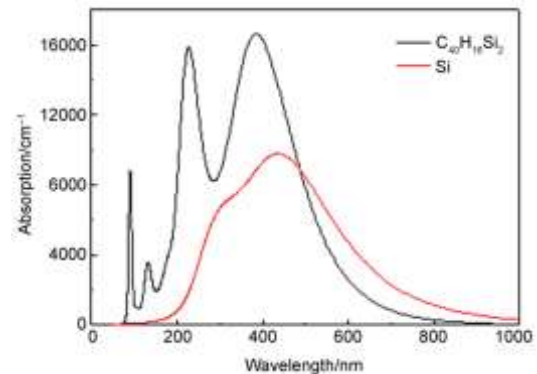


图6 C₄₀H₁₆Si₂晶体与单晶硅的吸收光谱

Fig.6 Predicted absorption spectrum of C₄₀H₁₆Si₂ and monocrystalline silicon crystal.

图6为 C₄₀H₁₆Si₂ 晶体与单晶硅的吸收光谱图, 可以看出, 相对于单晶硅, C₄₀H₁₆Si₂ 晶体的吸收光谱发生了明显的蓝移。C₄₀H₁₆Si₂ 晶体一共有四个吸收峰, 其中较强的两个峰分别位于 385 和 227 nm 处, 而单晶硅只有一个吸收峰。由图6可知, C₄₀H₁₆Si₂ 晶体的光响应大部分集中于紫外光波段(100–400 nm), 该波段光辐射能量高, 材料吸收后可以放出蓝绿等短波长光。由前面电子性质的讨论可知, C₄₀H₁₆Si₂ 晶体具有直接带隙半导体的性质, 具有好的发光效率, 因此, 这种新型的三维材料有望应用于蓝绿光发光二极管。

4 结论

通过对单晶硅中 Si 四面体单元进行结构修饰, 我们设计出一种 C₄₀H₁₆Si₂ 新材料, 并基于第

一性原理对材料的电子性质、机械性质和光学性质等进行了计算。计算表明该材料是直接带隙宽禁带半导体材料, 具有很好的热力学和机械稳定性。该材料的密度非常小, 且杨氏模量和维氏硬度均比较小, 说明该材料是一类低密度的柔性三维多孔材料。此外, 该材料在紫外光区有强的吸收, 且导带具有跨空间的离域成键特征, 是一种潜在的光电和光导材料。

References

- (1) Tiedje, T.; Yablonovitch, E.; Cody, G. D.; Brooks, B. G. *IEEE Trans. Electron Devices* **1984**, *31* (5), 711. doi: 10.1109/T-ED.1984.21594
- (2) Shin, J. H.; Lee, W.-H.; Han, H.-S. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (11), 1573. doi: 10.1063/1.123620
- (3) Kopaev, Y. V. *JETP Lett.* **1992**, *55* (12), 728.
- (4) Tsybeskov, L.; Grom, G. F.; Fauchet, P. M.; McCaffrey, J. P.; Baribeau, J. M.; Sproule, G. I.; Lockwood, D. J. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75* (15), 2265. doi: 10.1063/1.124985
- (5) Canham, L. T. *Appl. Phys. Lett.* **1990**, *57* (10), 1046. doi: 10.1063/1.103561
- (6) Xiong, Z. H.; Liao, L. S.; Yuan, S.; Yang, Z. R.; Ding, X. M.; Hou, X. Y. *Thin Solid Films* **2001**, *388*, 271. doi: 10.1016/s0040-6090(00)01887-3
- (7) Li, X. J.; Zhu, D. L.; Chen, Q. W.; Zhang, Y. H. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74* (3), 389. doi: 10.1063/1.123080
- (8) Geyer, F. L.; Rominger, F.; Bunz, U. H. *Chemistry* **2014**, *20* (13), 3600. doi: 10.1002/chem.201400105
- (9) Sun, M. J.; Cao, X.; Cao, Z. *ACS Appl Mater. Inter.* **2016**, *8* (26), 16551. doi: 10.1021/acsami.6b05502
- (10) Shao, G.; Orita, A.; Nishijima, K.; Ishimaru, K.; Takezaki, M.; Wakamatsu, K.; Gleiter, R.; Otera, J. *Chem-Asian J.* **2007**, *2* (4), 489. doi: 10.1002/asia.200700007
- (11) Anthony P. Scott, L. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502. doi: 10.1021/jp960976r
- (12) Kresse, G.; Furthmüller, J. *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6* (1), 15. doi: 10.1016/0927-0256(96)00008-0
- (13) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865. doi: 10.1103/PhysRevLett.78.1396
- (14) Heyd, J.; Scuseria, G. E.; Ernzerhof, M. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118* (18), 8207. doi: 10.1063/1.1564060
- (15) Payne, M. C.; Teter, M. P.; Allan, D. C.; Arias, T. A.; Joannopoulos, J. D. *Rev. Mod. Phys.* **1992**, *64* (4), 1045. doi: 10.1103/RevModPhys.64.1045
- (16) Delley, B. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22* (38), 384208. doi: 10.1088/0953-8984/22/38/384208
- (17) Shi, Y. J.; Du, Y. L.; Chen, G.; Chen, G. L. *Phys. Lett. A.* **2007**, *368* (6), 495. doi: 10.1016/j.physleta.2007.04.047
- (18) Shein, I. R.; Shein, K. I.; Ivanovskii, A. L. *Physica B.* **2007**, *387*, 184. doi: 10.1016/j.physb.2006.04.011
- (19) Gao, X.; Jiang, Y.; Zhou, R.; Feng, J. *J. Alloy. Compd.* **2014**, *587*, 819. doi: 10.1016/j.jallcom.2013.11.005
- (20) Lv, Z. Q.; Zhang, F. C.; Sun, S. H.; Wang, Z. H.; Jiang, P.; Zhang, W. H.; Fu, W. T. *Comput. Mater. Sci.* **2008**, *44* (2), 690. doi: 10.1016/j.commatsci.2008.05.006
- (21) Hill, R. *Proc. Phys. Soc.* **1952**, *65*, 349. doi: 10.1088/0370-1298/65/5/307
- (22) Li, Y.; Gao, Y.; Xiao, B.; Min, T.; Fan, Z.; Ma, S.; Xu, L. *J. Alloy. Compd.* **2010**, *502* (1), 28. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.04.184
- (23) Yu, W. Y.; Wang, N.; Xiao, X. B.; Tang, B. Y.; Peng, L. M.; Ding, W. J. *Solid State Sci.* **2009**, *11* (8), 1400. doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.04.017
- (24) Chen, X. Q.; Niu, H. Y.; Li, D. Z.; Li, Y. Y. *Intermetallics* **2011**, *19* (9), 1275. doi: 10.1016/j.intermet.2011.03.026
- (25) Zhao, E.; Wang, J.; Meng, J.; Wu, Z. *J. Solid State Chem.* **2009**, *182* (4), 960. doi: 10.1016/j.jssc.2009.01.034
- (26) Yuan, J. H.; Gao, B.; Wang, W.; Wang, J. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2015**, *31* (7), 1302. [袁俊辉, 高博, 汪文, 王嘉赋. 物理化学学报, **2015**, *31* (7), 1302.] doi: 10.3866/PKU.WHXB.201505081
- (27) Saha, S.; Sinha, T. P.; Mookerjee, A. *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 8828. doi: 10.1103/PhysRevB.62.8828
- (28) Cheng, L.; Zhang, Z. Y.; Shao, J. H. *Acta Phys. -Chim. Sin.* **2011**, *27* (4), 846. [成丽, 张子英, 邵建新. 物理化学学报, **2011**, *27* (4), 846.] doi: 10.3866/PKU.WHXB20110324