

铝掺杂及应变对单层黑磷电子性质作用的计算研究

迟建鑫, 范鑫*

牡丹江师范学院物理与电子工程学院, 黑龙江 牡丹江

收稿日期: 2026年6月3日; 录用日期: 2026年6月28日; 发布日期: 2026年7月13日

摘要

文章采用第一性原理密度泛函理论, 探究本征单层黑磷及双轴应变下铝掺杂单层黑磷的电子结构与光学性能。研究发现, 铝掺杂会使带隙变窄, 且带隙宽度会随着压缩应变的增大而减小, 随着拉伸应变的增大带隙先增大后减小。此外, 铝掺杂单层黑磷的静态介电常数会随着拉应变的增大而降低, 在压应变条件下呈现出显著的上升趋势。在红外波段和可见光波段范围内, 该掺杂体系介电函数的虚部会随压应变的增大而增大。当施加压应变时, 其吸收峰向低能方向移动(红移); 而施加拉应变时, 其吸收峰降低并发生蓝移。上述特性使铝掺杂单层黑磷成为一种极具潜力的候选材料, 可用于制备利用其应变可调特性的先进电子与光学器件。

关键词

单层黑磷, 第一性原理, 双轴应变, 电子结构, 光学性质

Computational Study on the Effects of Aluminum Doping and Strain on Electronic Properties of Monolayer Black Phosphorus

Jianxin Chi, Xin Fan*

School of Physics and Electronic Engineering, Mudanjiang Normal University, Mudanjiang Heilongjiang

Received: June 3, 2026; accepted: June 28, 2026; published: July 13, 2026

Abstract

This study employs first-principles density functional theory to investigate the electronic structure

*通讯作者。

文章引用: 迟建鑫, 范鑫. 铝掺杂及应变对单层黑磷电子性质作用的计算研究[J]. 材料科学, 2026, 16(7): 36-43.
DOI: 10.12677/ms.2026.167153

and optical properties of intrinsic monolayer black phosphorus and aluminum-doped monolayer black phosphorus under biaxial strain. The findings reveal that aluminum doping narrows the bandgap, and the bandgap width decreases with increasing compressive strain; under tensile strain, the bandgap first increases and then decreases. Furthermore, the static dielectric constant of aluminum-doped monolayer black phosphorus decreases with increasing tensile strain and exhibits a significant upward trend under compressive strain. In the infrared and visible light regions, the imaginary part of the dielectric function of this doped system increases with increasing compressive strain. When compressive strain is applied, the absorption peak shifts toward lower energies (red shift); conversely, when tensile strain is applied, the absorption peak decreases and undergoes a blue shift. These characteristics make aluminum-doped monolayer black phosphorus a highly promising candidate material for the fabrication of advanced electronic and optical devices that leverage its strain-tunable properties.

Keywords

Single-Layer Black Phosphorus, First-Principles, Biaxial Strain, Electronic Structure, Optical Property

Copyright © 2026 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

现代电子器件正朝着更小尺寸、更低功耗、更高性能的方向发展[1]。随着传统硅基材料逐渐逼近物理与工艺极限,寻找新型替代材料已成为迫切需求。2004年石墨烯[2]的发现开启了二维材料时代,此后数百种二维材料相继被发掘[3]。这类材料优异的电学和光学特性[4][5]源于显著的量子限域效应。二维材料可精准堆叠形成范德华异质结构[6],借助可控的层间相互作用,能够对其物理性质实现前所未有的调控[7]。且二维材料具有原子级厚度、优异电学性能和光学性能,这些特性使其成为新一代半导体材料的重要研究对象。石墨烯、二硫化钼等二维材料已经被广泛研究[8]。石墨烯载流子迁移率高,但没有带隙,难以用于逻辑开关器件[9]。六方氮化硼带隙过大,属于绝缘体,应用场景有限。二硫化钼带隙适中,但是载流子迁移率偏低,限制了高速器件的使用。2014年,被称作磷烯的单层黑磷材料通过机器剥离技术成功制备而出[10][11]。黑磷是一种新型二维层状材料,它具有直接带隙,带隙大小可以在一定范围内调节[12]。同时,黑磷载流子迁移率较高,还具有明显的各向异性[13]。这些特点让黑磷在场效应晶体管、光电探测器、传感器、储能器件等领域具有重要应用潜力。

在实际应用中,单一的本征黑磷难以满足不同器件的需求。科研人员通常使用掺杂、施加应变、表面吸附、外加电场等方法改变材料的电子结构。掺杂可以调控黑磷烯的电学和光学特性,能够大幅改变其本征性质,拓展其功能应用范围。值得注意的是,掺杂原子的引入可引发黑磷电子结构的显著改变,包括半导体向金属的相变[14]。应变可以通过改变晶格键长和键角,实现带隙的连续调控。将掺杂与应变结合,可以实现更精准、更宽范围的性能调控。掺杂改性与应变调控是调控二维黑磷电子结构与光电性能的两种核心手段。国内外学界已围绕黑磷的单一改性[15]与简单耦合改性[16]开展大量基础性研究,积累了丰富的理论与实验数据。但现有研究仍存在体系单一、定量数据缺失、改性机理模糊等问题,无法支撑高精度黑磷光电器件的设计应用。本节将从应变调控、元素掺杂、耦合改性三个维度,系统梳理前人研究成果,明确现有研究短板,清晰界定本工作的研究定位与创新价值。目前关于氮、砷、硼、硅、铜

等元素掺杂黑磷的研究较多, 但是关于铝掺杂单层黑磷, 以及铝掺杂与应变共同作用的系统研究相对较少。铝元素是常见的轻金属, 原子结构稳定, 掺杂容易实现。因此, 研究铝掺杂和应变对单层黑磷电子性质的调控规律, 具有理论价值和应用意义。

本文对铝掺杂单层黑磷及其施加应变的结构进行第一性原理计算, 通过掺杂及应变改变单层黑磷的模型并对其进行结构优化, 计算结果表明: Al 掺杂单层黑磷的带隙随拉伸应变先增大后减小, 随压缩应变逐渐降低; 光学性质方面, 复介电常数的实部与虚部也随应变呈现明显的变化趋势。

2. 理论模型与计算方法

二维单层黑磷, 又称磷烯, 是磷元素的一种稳定同素异形体[17], 正交晶系, 空间群为 $Pmna$, 晶格常数 $a = 4.37 \text{ \AA}$, $b = 3.31 \text{ \AA}$ 。在进行二维单层黑磷材料的第一性原理计算时, 基于黑磷单胞结构, 先沿 x 与 y 轴方向进行扩胞, 在此基础上构建了如图 1(a)所示的 $3 \times 3 \times 1$ 黑磷超胞结构。为避免原子层之间产生相互作用, 在垂直方向设置了 $15 \text{ \AA}$ 的真空层。随后以该超胞模型为基础, 选取第三主族元素铝进行掺杂。由于黑磷结构存在对称性, 所以在构建掺杂构型时, 使用 Al 原子随机替换一个 P 原子, 掺杂的单层黑磷结构如图 1(b)所示。计算时采用平面赝势波的方法, 第一性原理的计算工作是基于 Cambridge Sequential Total Energy Package 模块进行的, 并采用密度泛函理论(Density Functional Theory)来进行结构优化和性质计算, 借助超软赝势来处理核心电子[18]。利用广义梯度近似(Generalized Gradient Approximation)的 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函。计算时截断能设置为 420 eV , K 点设置为 $4 \times 4 \times 1$, 最大应力为 0.05 GPa , 收敛精度为 $1 \times 10^{-5} \text{ eV}$ 。

本文对掺杂结构施加的是双轴应变, 通过改变晶格常数的大小来实现, 其定义为

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中, a 和 a_0 分别表示有应变和无应变时的晶格常数, $\varepsilon > 0$ 和 $\varepsilon < 0$ 分别表示拉伸应变和压缩应变。根据已有的理论和实验结果, 本文将应变的范围控制在 $-10\% \sim 10\%$ 。

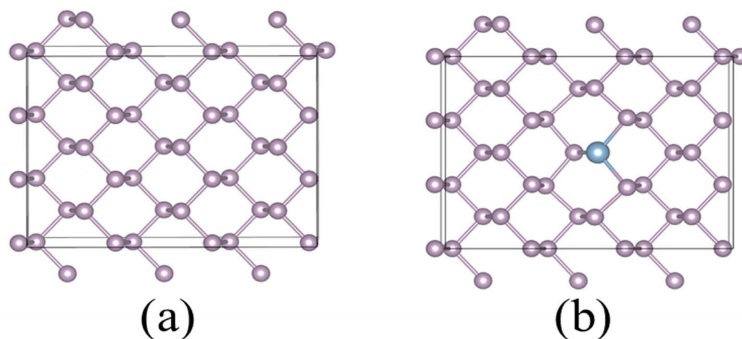


Figure 1. Crystal structure diagrams: (a) intrinsic black phosphorus; (b) aluminum-doped single-layer black phosphorus

图 1. 晶体结构图: (a) 本征黑磷; (b) 铝掺杂单层黑磷

3. 结果与讨论

3.1. 电子结构

掺杂 Al 原子的黑磷优化后得到的超胞晶格常数为 $a = 13.6605 \text{ \AA}$, $b = 9.9279 \text{ \AA}$ 。与其他文献一致。

图 2(a)为单层黑磷的能带结构, 其具有 0.885 eV 的直接带隙, 导带底和价带顶均位于 G 点。图 2(b)为铝

掺杂单层黑磷的能带结构, 经对比可以看出掺杂铝原子的黑磷超胞, 价带最大值仍为 G 点, 导带最小值由 G 点移动为 B 点, 掺杂铝后的单层黑磷由直接带隙半导体转变成间接带隙半导体。图 2(c)和图 2(d)为双轴拉伸应变下铝掺杂单层黑磷的能带结构, 当铝掺杂单层黑磷体系受到 4%双轴拉伸应变作用时, 此时, 导带最小值与价带最大值的距离最远, 带隙最大。当掺杂体系受到 8%双轴拉伸应变时, 导带进一步下移, 带隙减小。此时带隙重新转变为直接带隙。图 2(e)和图 2(f)为双轴压缩应变下铝掺杂单层黑磷的能带结构, 对于铝掺杂的单层黑磷, 随着压缩应变的进一步增大导带下移, 带隙减小。掺杂铝的单层黑磷其带隙随压缩应变的增加而减小, 但不为零。与其他文献中氮、砷、硼、硅掺杂及本征黑磷的应变调控结果相比[19][20], 本研究铝掺杂耦合双轴应变调控单层黑磷展现出更为突出的独特性与应用优势, 该体系不仅可实现掺杂诱导直接到间接带隙的转变、8%拉伸应变下间接转为直接带隙的可逆回变, 突破了硼、硅等传统掺杂体系带型固定的局限, 还能在-8%~8%全应变区间内保持稳定半导体特性、无金属化相变, 有效解决了本征黑磷在-7%压缩应变下易发生半导体到金属转变的问题, 大幅拓宽了器件工作的应变窗口。

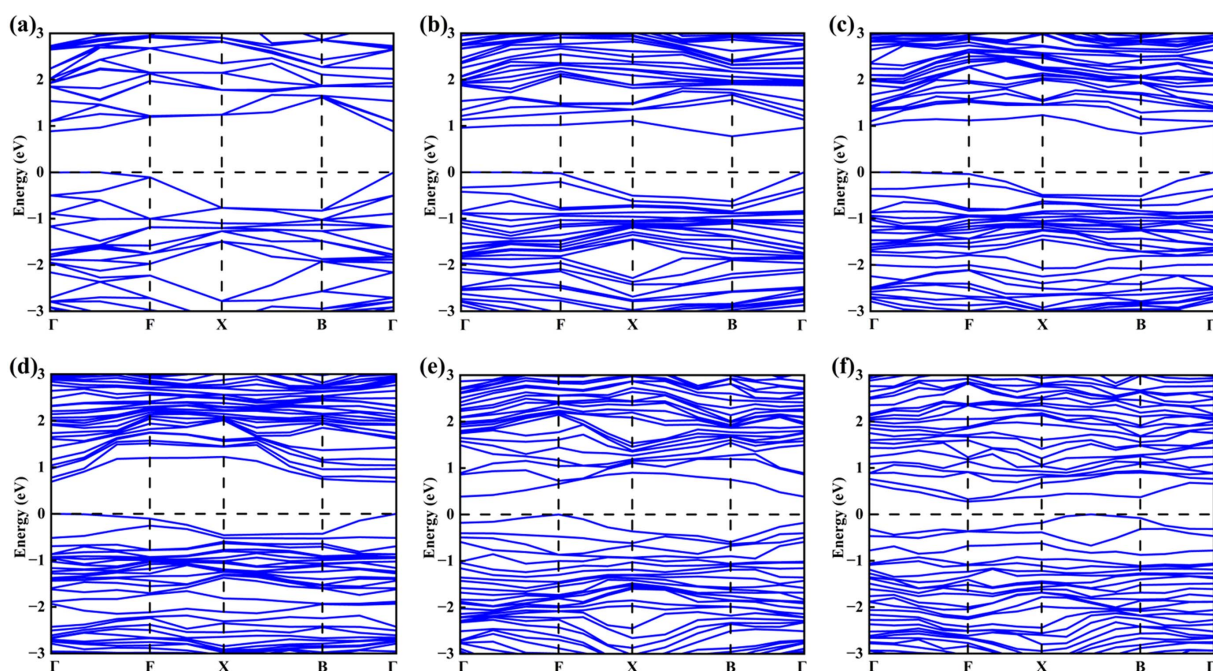


Figure 2. Band structure diagrams: (a) intrinsic black phosphorus; (b) aluminum-doped monolayer black phosphorus; (c) aluminum-doped monolayer black phosphorus under 4% biaxial strain; (d) aluminum-doped monolayer black phosphorus under 8% biaxial strain; (e) aluminum-doped monolayer black phosphorus under -4% biaxial strain; (f) aluminum-doped monolayer black phosphorus under -8% biaxial strain

图 2. 能带结构图: (a) 本征黑磷; (b) 铝掺杂单层黑磷; (c) 4%双轴应变下掺铝的单层黑磷; (d) 8%双轴应变下掺铝的单层黑磷; (e) -4%双轴应变下掺铝的单层黑磷; (f) -8%双轴应变下掺铝的单层黑磷

为进一步理解铝掺杂单层黑磷体系的电子结构, 需对其态密度进行分析。图 3 分别显示了在 0%、-4% 和 4%双轴应变下铝掺杂单层黑磷体系的态密度。可以看出掺铝的单层黑磷在不同应变下表现出相似的原子轨道组成[20]。费米能级附近的导带主要由 Al 原子的 3s 轨道和 3p 轨道贡献, 与之相比, 仅有少量 P 原子的 3p 轨道产生作用。价带则主要由 P 原子的 3s 轨道和 3p 轨道贡献, 其他轨道对费米能级附近电子分布的贡献几乎为零。这表明了应变不会改变铝掺杂单层黑磷中原子轨道的分布。此外, 铝原子掺杂后 P 原子的 3p 轨道和 Al 原子 3p 轨道杂化会在价带顶附近形成局域杂质能级。这导致了导带最小值的降低, 这种杂化效应导致了掺杂体系带隙的减小[21]。

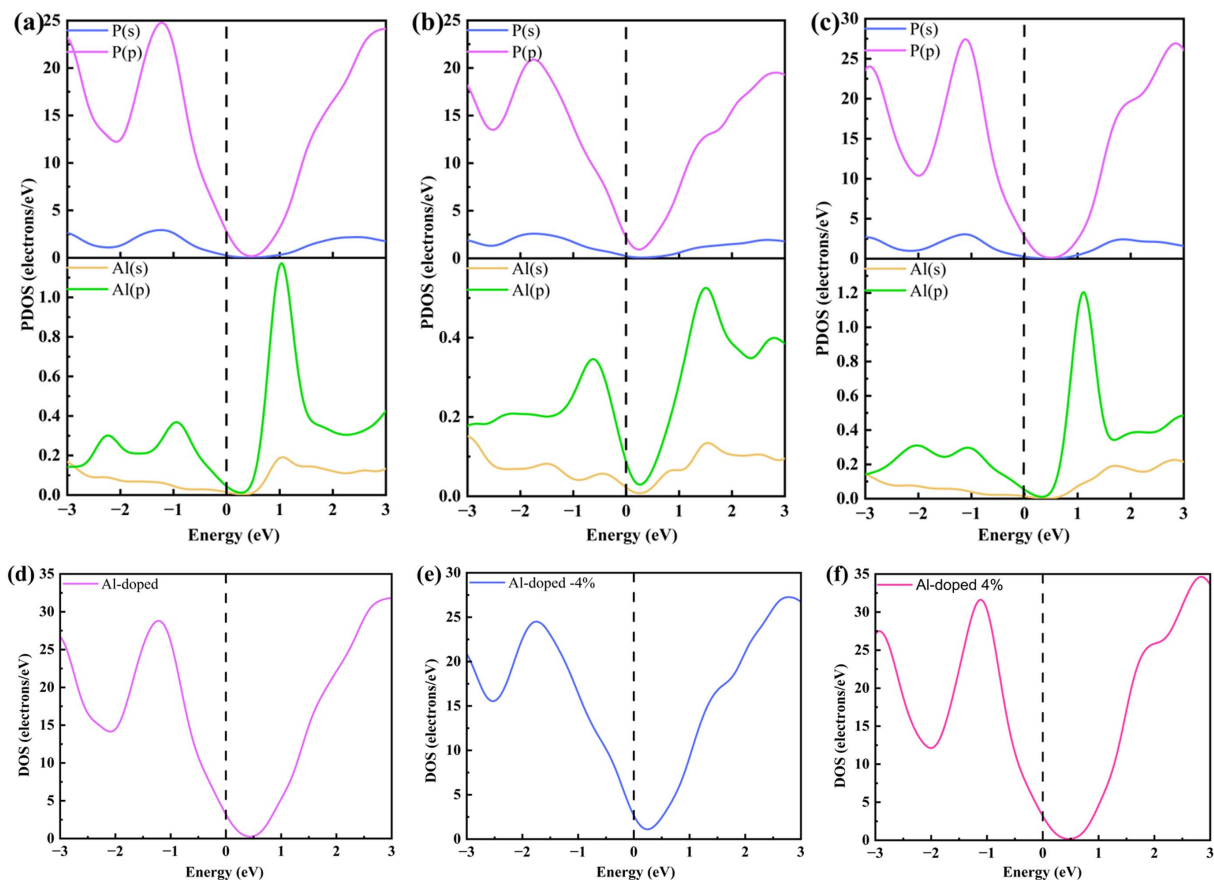


Figure 3. Density of states diagrams: (a) partial wave density of states of aluminum-doped; (b) partial wave density of states of aluminum-doped monolayer black phosphorus under -4% biaxial strain; (c) partial wave density of states of aluminum-doped monolayer black phosphorus under 4% biaxial strain; (d) Total density of states of Al-doped; (e) Total density of states of Al-doped monolayer black phosphorus at -4% ; (f) Total density of states of Al-doped monolayer black phosphorus at 4%

图 3. 态密度图: (a) 铝掺杂的分波态密度; (b) 掺铝的单层黑磷在 -4% 双轴应变下的分波态密度; (c) 掺铝的单层黑磷在 4% 双轴应变下的分波态密度; (d) 铝掺杂的总态密度; (e) 铝掺杂的单层黑磷在 -4% 的总态密度; (f) 铝掺杂的单层黑磷在 4% 的总态密度

3.2. 光学性质

3.2.1. 复介电函数

通过计算复介电函数实部和虚部, 研究了铝掺杂的黑磷在拉伸和压缩应变下的光学性质。由图 4(a) 可以发现, 掺杂铝原子的黑磷静态介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 的大小为 6.68, 随着入射光能量增高, $\varepsilon_1(\omega)$ 在 7.86 eV 时有最小值 -0.672 。从整体来看, 掺杂铝原子的黑磷介电函数实部数值 $\varepsilon_1(\omega)$ 大小为负值区域在 5.24 eV~10.8 eV, 说明光不能在该频率范围内传播, 表现为金属性[22]。当在双轴方向施加拉伸应变时, 静态介电函数 $\varepsilon_1(\omega)$ 随拉伸应变增大而减小, 4% 拉伸应变下的铝掺杂黑磷体系的静态介电常数为 5.51, 说明施加拉伸应变不利于提高材料的极化能力。当对铝掺杂黑磷体系施加压缩应变时, 静态介电常数随压缩应变的增大而增大, 压缩应变为 -8% 的铝掺杂体系的静态介电常数为 18.1, 这表明施加压缩应变对提升半导体材料极化能力的效果是显著的。

复介电函数的虚部反映了半导体对光子的吸收, 虚部的数值越大, 半导体内部处于激发态的电子数目越多, 电子进行下一步跃迁的概率越大[23]。图 4(b) 为铝掺杂黑磷的复介电函数虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 随着施加双轴应变大小变化而变化的情况。可以看出, 掺杂铝原子的黑磷在无应变时, 在 4.36 eV 处有峰值 5.51, 此

能量区间对应的是紫外光区, 这表明在无应变下的铝掺杂黑磷体系对紫外光区光子的吸收能力最优。对比发现, 在 0~3 eV 能量区间, -8% 压缩应变下的铝掺杂黑磷体系虚部的数值最大, 此能量区间对应的是红外光区和可见光区, 这表明 -8% 压缩应变下的铝掺杂黑磷体系对红外光区和可见光区的光吸收能力最优。从图 4(b) 还可以看出, 不同应变下铝掺杂黑磷体系的复介电函数虚部的曲线在 4.36 eV 附近都有一个介电峰, 从图 3(a) 可知, 铝掺杂黑磷体系在 -1.29 eV 处的态密度峰与 3.04 eV 处的态密度峰之间的能量间距为 4.33 eV, 电子在这两个态密度峰之间的吸收跃迁对应铝掺杂黑磷体系在 4.36 eV 处介电峰的出现。在能量大于 6 eV 后, 所有曲线的 $\varepsilon_2(\omega)$ 值均快速下降并趋于平缓, 这表明该材料在能区的光吸收能力显著减弱。

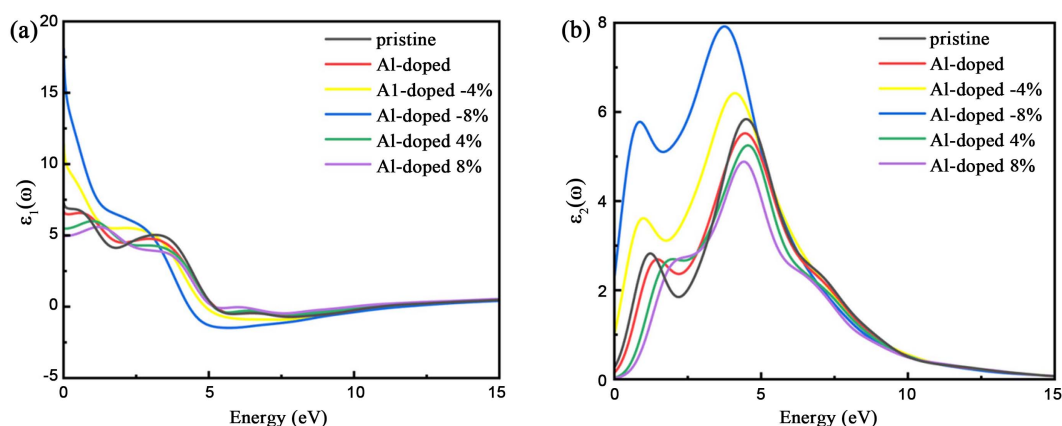


Figure 4. The complex dielectric function plots of intrinsic black phosphorus and aluminum-doped monolayer black phosphorus: (a) real part; (b) imaginary part

图 4. 本征黑磷和掺铝单层黑磷的复介电函数图: (a) 实部; (b) 虚部

3.2.2. 吸收率

图 5 是铝掺杂黑磷体系在不同应变下的吸收函数随能量变化图像。由图可知, 在不同双轴应变下铝掺杂黑磷体系的吸收谱均有不同, 在压缩应变下的铝掺杂黑磷体系均呈现单主峰主导的形态, 低能侧仅伴随微弱肩峰, 表明光吸收主要由单一带间跃迁贡献。主峰位于 5~8 eV 区间, 对应材料的带间跃迁吸收通道; 在 0~2.5 eV 处的低能量区间存在的弱肩峰强度不足主峰的 20%, 对整体吸收无显著贡献。而其本征态及其拉伸应变下的吸收谱均有两个吸收峰, 分别在 5.38 eV 和 7.67 eV 附近。在双轴应变调控下, 吸收峰的强度与峰位发生系统性偏移: 在入射光能量为 5~8 eV 区间内, 光吸收强度随着压缩应变的增大而增大, 在 -8% 压缩应变下光吸收强度增至 $15.3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 且伴随红移, 这表明压缩应变通过缩小带隙增强了低能光子的吸收效率。在 8% 拉伸应变下光吸收强度降至 $12.5 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, 并出现蓝移, 这体现了铝掺杂黑磷体系施加应变对吸收谱的精准调控。

4. 结论

本文基于密度泛函理论研究了不同应变下铝掺杂单层黑磷的电子结构和光学性质。研究结果表明, 铝掺杂能够有效降低单层黑磷的禁带宽度。此外, 双轴应变可进一步调控材料的禁带宽度与光学性质。铝掺杂单层黑磷体系在压缩应变作用下, 光吸收性能显著提升, 可见光和紫外光波段吸收能力明显增强。在拉伸应变达到 8% 时, 铝掺杂单层黑磷体系的禁带结构由间接带隙转变为直接带隙, 为高效的光电转换提供了有利条件。由于直接带隙材料能够实现电子高效跃迁与发光, 该结构转变可使材料获得更高的光发射效率, 在光电器件领域具有良好的应用前景。铝掺杂会使材料静态介电常数小幅下降(7.28 降至 6.68),

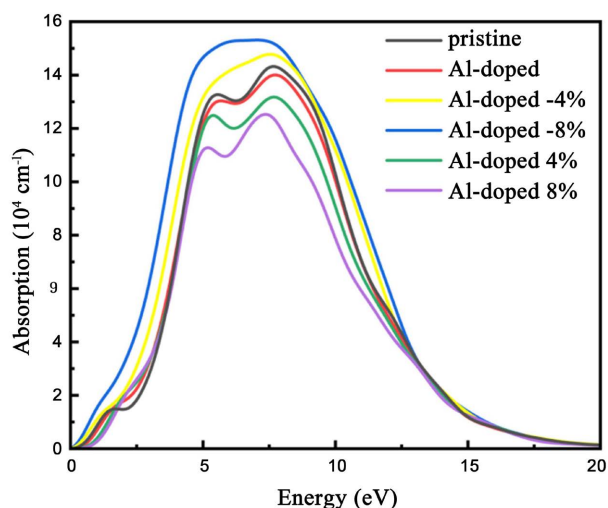


Figure 5. The absorption rates of intrinsic black phosphorus and aluminum-doped single-layer black phosphorus
图 5. 本征黑磷和掺铝单层黑磷的吸收率

而 8% 压缩应变可将其提升至 18.1, 表明应变作用有助于促进自由载流子的产生。上述研究成果为该材料在光电器件、光催化及储能器件等领域的应用提供了理论依据, 也为二维半导体材料的性能调控与器件设计提供了重要参考。

参考文献

- [1] Moore, G.E. (2006) Cramming More Components onto Integrated Circuits, Reprinted from Electronics, Volume 38, Number 8, April 19, 1965, pp.114 FF. *IEEE Solid-State Circuits Society Newsletter*, **11**, 33-35. <https://doi.org/10.1109/n-ssc.2006.4785860>
- [2] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., *et al.* (2004) Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films. *Science*, **306**, 666-669. <https://doi.org/10.1126/science.1102896>
- [3] Novoselov, K.S., Mishchenko, A., Carvalho, A. and Castro Neto, A.H. (2016) 2D Materials and van der Waals Heterostructures. *Science*, **353**, aac9439. <https://doi.org/10.1126/science.aac9439>
- [4] Zhang, Y.B., Tan, Y.W., Stormer, H.L. and Kim, P. (2005) Experimental Observation of the Quantum Hall Effect and Berry's Phase in Graphene. *Nature*, **438**, 201-204. <https://doi.org/10.1038/nature04235>
- [5] Novoselov, K.S., Geim, A.K., Morozov, S.V., Jiang, D., Katsnelson, M.I., Grigorieva, I.V., *et al.* (2005) Two-Dimensional Gas of Massless Dirac Fermions in Graphene. *Nature*, **438**, 197-200. <https://doi.org/10.1038/nature04233>
- [6] Geim, A.K. and Grigorieva, I.V. (2013) Van der Waals Heterostructures. *Nature*, **499**, 419-425. <https://doi.org/10.1038/nature12385>
- [7] Rivera, P., Schaibley, J.R., Jones, A.M., Ross, J.S., Wu, S., Aivazian, G., *et al.* (2015) Observation of Long-Lived Inter-layer Excitons in Monolayer MoSe₂-WSe₂ Heterostructures. *Nature Communications*, **6**, Article No. 6242. <https://doi.org/10.1038/ncomms7242>
- [8] 李成印, 牛之慧, 雷翔宇, 等. 磷烯的制备、性质及应用研究进展[J]. 深圳大学学报(理工版), 2018, 35(3): 234-256.
- [9] Zeng, S., Tang, Z., Liu, C. and Zhou, P. (2020) Electronics Based on Two-Dimensional Materials: Status and Outlook. *Nano Research*, **14**, 1752-1767. <https://doi.org/10.1007/s12274-020-2945-z>
- [10] Li, L.K., Yu, Y.J., Ye, G.J., Ge, Q., Ou, X., Wu, H., *et al.* (2014) Black Phosphorus Field-Effect Transistors. *Nature Nanotechnology*, **9**, 372-377. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.35>
- [11] Liu, H., Neal, A.T., Zhu, Z., Luo, Z., Xu, X., Tománek, D., *et al.* (2014) Phosphorene: An Unexplored 2D Semiconductor with a High Hole Mobility. *ACS Nano*, **8**, 4033-4041. <https://doi.org/10.1021/nn501226z>
- [12] Li, Y., Yang, S. and Li, J. (2014) Modulation of the Electronic Properties of Ultrathin Black Phosphorus by Strain and Electrical Field. *The Journal of Physical Chemistry C*, **118**, 23970-23976. <https://doi.org/10.1021/jp506881v>
- [13] Qiao, J.S., Kong, X.H., Hu, Z.X., Yang, F. and Ji, W. (2014) High-Mobility Transport Anisotropy and Linear Dichroism

- in Few-Layer Black Phosphorus. *Nature Communications*, **5**, Article No. 4475. <https://doi.org/10.1038/ncomms5475>
- [14] Liu, H., Wang, X. and Lv, Z. (2025) Effect of Heavy Metal Atom Doping in Black Phosphorene from First-Principles Calculations. *Solid State Communications*, **404**, Article 116118. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2025.116118>
- [15] 史鑫尧. 黑磷的可控生长、掺杂及其光/电性能研究[D]: [硕士学位论文]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [16] Li, Y.F., Wang, T.X., An, Y.P., *et al.* (2023) Properties of B- and Si-Doped Monolayer Black Phosphorus under Biaxial Strain. *Results in Physics*, **54**, Article 107091. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2023.107091>
- [17] Zhang, S.L., Guo, S.Y., Chen, Z.F., *et al.* (2018) Recent Progress in 2D Group-VA Semiconductors: From Theory to Experiment. *Chemical Society Reviews*, **47**, 982-1021. <https://doi.org/10.1039/c7cs00125h>
- [18] Segall, M.D., Lindan, P.J.D., Probert, M.J., Pickard, C.J., Hasnip, P.J., Clark, S.J., *et al.* (2002) First-Principles Simulation: Ideas, Illustrations and the CASTEP Code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14**, 2717-2744. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/14/11/301>
- [19] 乔荣. 硼硅共掺杂及应变对单层黑磷电子性质的调控[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2022.
- [20] 李扬帆. 掺杂及应变对单层黑磷电子性质作用的计算研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2024.
- [21] Li, X., Yang, L., Wu, H., Wu, L. and Li, R. (2025) Effect of Biaxial Tensile Strain on the Photovoltaic Properties of O-Doped Monolayer SnSe₂: A First-Principles Study. *Surface Science*, **762**, Article 122829. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2025.122829>
- [22] 刘岩. 单轴应变调控及 La 原子掺杂单层黑磷的能带、电子结构与光学性质[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2023.
- [23] 杨卫霞. 应变及 Ru、Rh、Pd 掺杂对 GaSb 电子结构和光学性质的影响[D]: [硕士学位论文]. 银川: 宁夏大学, 2022.