

## 新型层状 $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 的第一性原理研究

郭宇 周思 赵纪军

### First-principle study of new phase of layered $\text{Bi}_2\text{Se}_3$

Guo Yu Zhou Si Zhao Ji-Jun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 027102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201434

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201434>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

---

## 您可能感兴趣的其他文章

### Articles you may be interested in

层状手性拓扑磁材料 $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$ 的磁学特性

Magnetic properties of layered chiral topological magnetic material  $\text{Cr}_{1/3}\text{NbS}_2$

物理学报. 2020, 69(11): 117501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200007>

Ti3AC2相 (A = Si, Sn, Al, Ge) 电子结构、弹性性质的第一性原理研究

First principles study of electronic and elastic properties of Ti3AC2 (A = Si, Sn, Al, Ge) phases

物理学报. 2017, 66(5): 057102 <https://doi.org/10.7498/aps.66.057102>

层状材料褶皱对几种地质活动机理研究的启示

Inspiration of wrinkles in layered material for the mechanism study of several geological activities

物理学报. 2020, 69(2): 026101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190122>

第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate ( $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ )

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

太阳能电池材料缺陷的理论与计算研究

Theoretical and computational study on defects of solar cell materials

物理学报. 2020, 69(17): 177101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200656>

锂离子电池正极材料 $\text{Li}_2\text{FeO}_2$ 的电子结构性质和Li扩散

Electronic structures and Li diffusion in cathode material  $\text{Li}_2\text{FeO}_2$  of Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(15): 157201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190213>

## 专题—原子制造：基础研究与前沿探索

新型层状  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的第一性原理研究\*

郭宇 周思† 赵纪军

(大连理工大学物理学院, 三束材料改性教育部重点实验室, 大连 116024)

(2020年8月31日收到; 2020年9月19日收到修改稿)

近年来, 在石墨烯研究热潮的推动下, 众多种类丰富、性能各异的二维化合物材料相继被发现, 其中一些二维材料具有多种同素异构体, 进而呈现出更丰富的性质. 层状  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  由于其独特的物理性质, 受到人们广泛的关注, 而它的同素异构体尚未有人研究. 本文采用基于密度泛函理论的结构搜索方法, 预测了一个稳定的  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  新相, 它具有良好的动力学和热力学稳定性, 并在低  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  源化学势条件下容易形成. 单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  是一个直接带隙为 2.44 eV 的二维半导体, 其电子载流子有效质量低至  $0.52m_0$ , 在可见光范围内具有高达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  的光吸收系数, 并且能带边缘位置适中, 可用于光催化水分解制氢气. 此外, 由于  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  在垂直层面方向的镜面对称性破缺, 能够产生面外极化强度, 具有  $0.58 \text{ pm/V}$  的面外压电系数. 鉴于其新颖的电子特性, 二维  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  在未来的电子器件中可能发挥重要的作用.

**关键词:** 半导体,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 同素异构体, 电子结构, 层状材料

**PACS:** 71.20.Nr, 73.22.-f, 71.15.Mb

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201434

## 1 引言

$\text{Bi}_2\text{Se}_3$  是由 V-VI 主族元素组成的化合物半导体, 属于六方晶系, 具有辉铋碲矿结构, 如图 1(a) 所示, 我们将其命名为  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ . 该固体具有层状结构, 每层由 5 个原子层 (quintuple layer, QL) 组成, 以 Se-Bi-Se-Bi-Se 方式排布, 层厚约 0.96 nm, 由共价键和离子键结合而成, 而 QL-QL 之间则是通过范德瓦耳斯力结合, 因此可以通过机械剥离得到 QL<sup>[1]</sup>.  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  可通过化学气相沉积<sup>[2]</sup>、物理化学混合气相沉积<sup>[3]</sup>、金属-有机化学气相沉积<sup>[4,5]</sup>、脉冲激光沉积<sup>[6]</sup> 和分子束外延<sup>[7-9]</sup> 等方法制备得到. 2009 年, Zhang 等<sup>[1]</sup> 通过理论计算预言了  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  是拓扑绝缘体. 同年, 实验上通过角分辨光电子能谱仪第一次观察到其表面的狄拉克锥能带结构, 证明了  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  是一种三维拓扑绝缘体材料<sup>[10]</sup>. 作为

表面态只有 1 个狄拉克点同时具有较大带隙的强拓扑绝缘体<sup>[10]</sup>,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  为拓扑绝缘体高性能光电器件的研究提供了可能性<sup>[11]</sup>.  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  对红外光和太赫兹波有高响应, 可用于红外和太赫兹探测和成像<sup>[12]</sup>. 此外,  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  薄膜在热电应用方面极具潜力, 其费米能级附近超高的态密度使得 Seebeck 系数显著增大<sup>[13-15]</sup>.

对于具有特定化学计量比的二维材料, 由于原子杂化方式的不同, 可能存在多种同素异构体, 而异构体的不同原子结构赋予了它们独特的物理和化学性质. 例如石墨烯和石墨炔是二维碳材料的同素异构体: 石墨烯具有  $\text{sp}^2$  杂化的蜂巢结构, 是零带隙半导体, 拥有线性色散关系的狄拉克锥<sup>[16]</sup>; 石墨炔是由碳的  $\text{sp}$  和  $\text{sp}^2$  轨道杂化而成, 它具有不同方向变形的狄拉克锥<sup>[17]</sup>. 黑磷和蓝磷是二维磷烯的同素异构体: 黑磷具有约 2 eV 的直接带隙和高载流子迁移率等优点<sup>[18,19]</sup>, 可用于可见光范围的

\* 中国博士后科学基金 (批准号: BX20190052, 2020M670739)、国家自然科学基金 (批准号: 11974068) 和中央高校基础研究经费 (批准号: DUT20LAB110) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sizhou@dlut.edu.cn

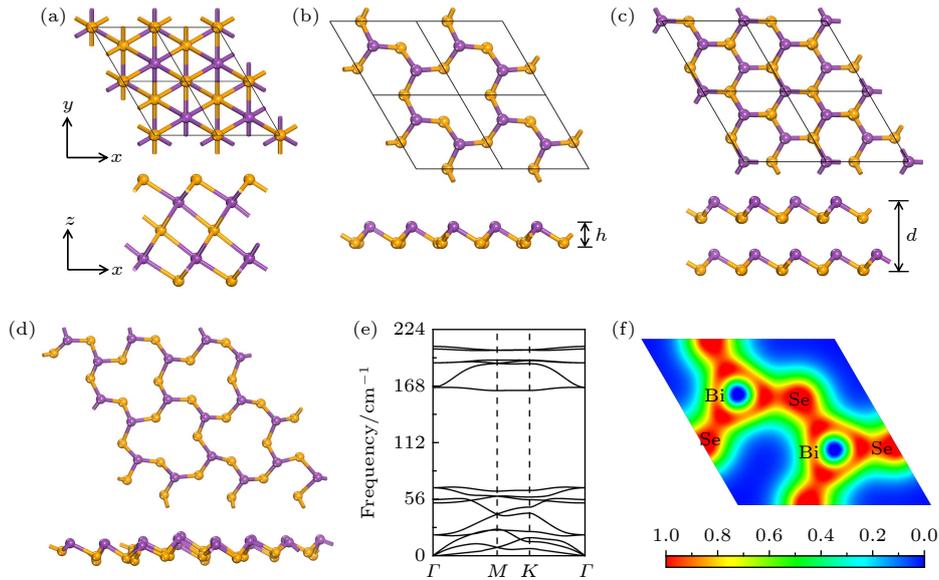


图 1 (a)  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的原子结构; (b) 单层  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图); (c) 双层  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  结构的俯视图 (上图) 和侧视图 (下图); (d) 经过 10 ps 第一性原理分子动力学模拟, 得到了 300 K 时  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  单层的平衡结构; (e)  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  单层的声子谱; (f)  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  单层的电子局域函数

Fig. 1. (a) Atomic structure of  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; (b) the top and side views of monolayer  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; (c) the top and side views of bilayer  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; (d) snapshots of the equilibrium structures of the  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  monolayer at 300 K after 10 ps *ab initio* molecular dynamic simulation; (e) phonon dispersion of monolayer  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ; (f) electron localization function for monolayer  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ .

光电器件; 蓝磷具有 2.73 eV 的间接带隙, 在紫外区域吸收较强<sup>[20,21]</sup>, 是紫外探测器件的备选材料. 因此, 探寻新型二维材料可能存在的同素异构体对于研究新奇物理效应、开发具有特定功能的材料体系具有重要推动作用.

本研究首次提出一种新型  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  同素异形体—— $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ . 在密度泛函理论框架下, 采用基于粒子群算法的结构预测方法, 搜索了化学计量比为 2:3 的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  二维结构, 并进一步计算其稳定性和物理性质. 结果表明, 我们预测的  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  具有良好的动力学稳定性和热稳定性, 它是能隙为 2.40 eV 的直接半导体, 载流子有效质量低至  $0.52m_0$ , 在可见光范围内具有高达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  的光吸收系数, 能带边缘位置适中, 可用于光催化水分解制氢气. 此外, 由于镜面对称性破缺,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  具有垂直平面的面外压电系数 ( $0.58 \text{ pm/V}$ ). 因此,  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  在微电子、光电子和压电器件, 以及光催化等领域应用上具有很好的潜力.

## 2 理论计算方法

本文的第一性原理计算采用 VASP 软件包来实现<sup>[22]</sup>, 它是基于密度泛函理论的软件. 采用 PAW 势来描述电子-离子相互作用<sup>[23]</sup>. 交换关联泛

函采用广义梯度近似下的 PBE 泛函<sup>[24]</sup>. 平面波基组的动能截断取为 500 eV, 能量收敛判据为  $10^{-5} \text{ eV}$ , 力收敛判据为  $0.01 \text{ eV/\AA}$ . 晶胞垂直层面的真空层为 20  $\text{\AA}$ . 采用 HSE06 杂化泛函计算电子性质<sup>[24,25]</sup>,  $k$  点在布里渊区的密度设为  $0.015/\text{\AA}$ . 采用 DFT-D3 方法描述多层体系中的长程范德瓦耳斯作用<sup>[26]</sup>.

为了研究  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的动力学稳定性, 我们采用基于密度泛函微扰理论 (DFPT) 和 VASP 相结合的 Phonopy 程序计算声子谱<sup>[27,28]</sup>. 采用以 PAW 方法和 PBE 泛函为基础的从头计算分子动力学 (AIMD) 方法预测  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的热稳定性<sup>[29]</sup>. 在 AIMD 模拟中, 以  $3 \times 3 \times 1$  的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  超胞为初始结构, 模拟了温度为 300 K 的 NVT 系综, 总时长为 10 ps, 步长为 1.0 fs, 温度采用 Nosé-Hoover 方法控制<sup>[30]</sup>.

采用 CALYPSO 程序中的粒子群优化 (PSO) 算法搜索二维  $(\text{Bi}_2\text{Se}_3)_n$  ( $n = 1-4$ ) 单层的结构<sup>[31,32]</sup>, 种群大小和代数都设置为 30. 结构搜索的计算使用 VASP5.4 程序, 基于 PBE 泛函进行结构弛豫<sup>[22]</sup>.

## 3 结果与讨论

在应用 CALYPSO 进行全局的结构搜索之后, 生成了数百个结构, 并比较了它们的能量 (见

附录图 A1), 其中  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 是众多结构中最稳定的. 图 1(b) 给出了  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层结构, 它具有六角晶体结构, 并且沿  $z$  方向产生了褶皱, 单胞包含 2 个 Bi 原子和 2 个 Se 原子, 每个 Bi 原子与 3 个 Se 原子成键, 每个 Se 原子与 2 个 Bi 原子成键. 晶格常数  $a$  为 7.17 Å, 厚度  $h$  为 1.40 Å, Bi–Se 键长为 2.69 Å. 为了深入分析  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的化学键性质, 我们计算了电子局域函数 (ELF), 如图 1(f) 所示, 电子密度主要位于 Se 原子周围, 而在 Bi 和 Se 之间也布满了电子波函数, Bi–Se 键的键级为 0.4, 均表明  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 主要由极性共价键构成.  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有良好的动力学稳定性和热稳定性, 如图 1(d) 所示,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的声子谱无虚频, 且在 300 K 下运行 10 ps 的 AIMD 模拟后, 仍可保持原有的层状结构, 体系能量在 10 ps 内变化也很小 (见附录图 A2).

为了评估  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能量稳定性, 我们首先计算了它的形成能, 定义为

$$H_f = (E_{\text{tot}} - n_1 \times E_{\text{Bi}} \times n_2 \times E_{\text{Se}}) / n, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{tot}}$  是  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的总能,  $E_{\text{Bi}}$  和  $E_{\text{Se}}$  为 Bi 和 Se 固体中每个原子的能量, 因子  $n_1$  和  $n_2$  表示  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单胞中 Bi 和 Se 的原子数, 因子  $n$  表示单胞内的总原子数. 计算得到  $H_f = -0.20$  eV/atom, 表明由 Bi 和 Se 固体形成  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 是放热的, 并且这个值接近实验上已获得的  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的形成能 (图 1(a),  $H_f = -0.39$  eV/atom). 为了评估  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在实验制备过程中的相互竞争, 我们计算了表面自由能 ( $\Delta G$ ) 随 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的化学势 ( $\mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}$ ) 的变化曲线<sup>[33]</sup>. 表面自由能定义为

$$\Delta G = (G - G_\alpha - N \times \mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3}) / A, \quad (2)$$

其中  $G$  和  $G_\alpha$  分别是预测体系和  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的吉布斯自由能,  $N$  是超元胞内 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 分子式的数量,  $A$  是单层的表面积. 在给定化学势条件下, 在一定的衬底上制备 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层, 具有表面自由能的系统是最稳定的, 因此可以在相图中出现. 如图 2 所示, 在缺 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的实验条件下,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 容易在衬底上形成; 而在富 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 条件下,  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 容易形成. 两个异构体的  $\Delta G$  曲线的交点给出了两种相的临界转变点 ( $\mu_{\text{Bi}_2\text{Se}_3} \approx -0.49$  eV), 在这个交点处, 两种 Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 同素异构单层具有相同的出现概率. 这些结果表明我们所预测的  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在实验上很有可能被制备.

接着计算  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 单层的电子能带结构和局域态密度 (LDOS), 如图 3 所示. 采用 HSE06 杂化

泛函,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在  $\Gamma$  点具有 2.66 eV 的直接带隙; 考虑自旋轨道耦合效应 (SOC) 后, 带隙为 2.40 eV, 比未考虑 SOC 减小了约 10%, 说明  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 具有较强的 SOC. 而考虑 SOC 情况下单层  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 仅具有 0.88 eV 的间接带隙, 这个结果与前人的理论计算结果相符合 (大约为 1.0 eV)<sup>[34]</sup>, 同时实验上所制备的多层  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 带隙随着厚度的增加逐渐减小 (0—0.25 eV)<sup>[35]</sup>, 由此推断单层  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 将具有更大的带隙, 与本文计算值定性相符, 说明了我们

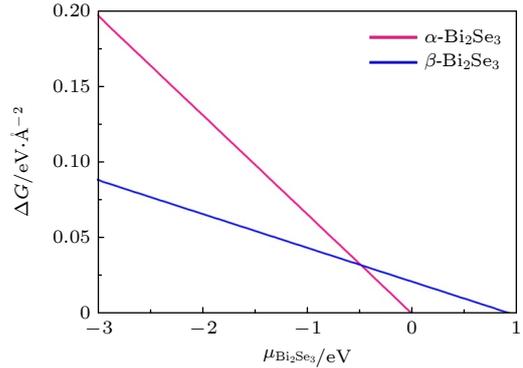


图 2  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 和  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 体系表面自由能的化学势相图  
Fig. 2. Chemical potential phase diagram of surface free energy for  $\alpha$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> and  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

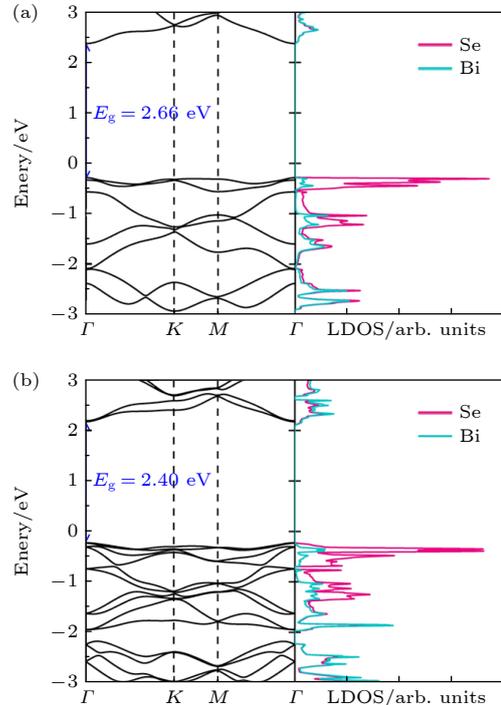


图 3 (a) 不考虑 SOC 和 (b) 考虑 SOC 时, 采用 HSE06 泛函计算得到的  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能带结构和 LDOS  
Fig. 3. The electronic band structures (left panel) and LDOS (right panel) (a) without and (b) with SOC effect for monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> using HSE06 functional, respectively.

计算结果的可靠性. LDOS 分析表明,  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 价带的边缘主要由 Se 原子的 4p 轨道占据, 部分来自 Bi 原子的 6p 轨道, 而导带边缘是由 Bi 原子的 6p 轨道和 Se 原子的 4p 轨道共同贡献. 同时, 在费米能级附近的 LDOS 的大面积重叠表明: Bi 和 Se 原子的轨道之间具有较强的杂化作用.

由于实验上合成的二维材料薄片可能为多层, 我们还考虑了双层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的几种高对称堆叠构型 (见附录图 A3), 其中图 1(c) 所示的堆叠方式是最稳定的双层结构, 晶格常数为 7.01 Å, 层间距为 3.14 Å, 大于 Bi—Se 键长 (2.69 Å), 层间结合能为 -0.065 eV/atom, 与石墨烯 (-0.065 eV/atom)<sup>[36]</sup>、磷烯 (-0.055 eV/atom)<sup>[37]</sup>、h-BN (-0.065 eV/atom)<sup>[36]</sup> 的值相近, 说明层间作用为范德瓦耳斯力, 多层或块体  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 不会在层间形成共价键发生重构. 双层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的带隙为 0.77 eV (见图 4). 我们还考察了  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 块体的性质, 其晶格常数为 7.00 Å, 层间距为 2.37 Å, 考虑 SOC 计算得到的带隙为 0.87 eV, 并且保持了直接带隙的特点. 由此可见, 二维  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的层厚对电子结构有较大影响: 双层 (0.77 eV) 和块体 (0.87 eV) 的带隙很接近, 并且远小于单层的带隙 (2.40 eV), 但是体系的厚度并不会影响直接带隙的特点. 电子和空穴的有效质量可以通过拟合导带最小值 (CBM) 和价带最大值 (VBM) 附近的二次函数得到. 计算  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的单层、双层、块体的载流子有效质量范围分别为  $0.66m_0$ — $7.88m_0$ ,  $0.52m_0$ — $2.55m_0$ ,  $0.63m_0$ — $0.67m_0$  (见表 1). 值得注意的是, 沿  $y$  方向的载流子有效质量可低至  $0.52m_0$ , 说明载流子在  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 中可

能具有较高的迁移率. 而且对于单层和双层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, 空穴和电子载流子的有效质量具有很大差异, 将有利于对空穴和电子的筛选, 在太阳能转换方面具有优势. 为了考察应力对能带的影响, 我们进一步计算了单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 在双轴应变下的能带结构 (见图 4(b)), 发现在 -3% 到 3% 的应变下, 单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的带隙从 2.61 eV 线性降低到 2.22 eV, 并且依然保持直接带隙的特征.

表 1 单层、双层和块体  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 相对真空能级的价带顶 VBM 和导带底 CBM, 空穴和电子沿着  $x$  和  $y$  方向的有效质量 ( $m_{xh}$ ,  $m_{yh}$ ,  $m_{xe}$ ,  $m_{ye}$ ). 载流子有效质量以自由电子的静止质量  $m_0$  为单位

Table 1. The VBM and CBM related to vacuum level for monolayer, bilayer and bulk  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, and the corresponding carrier effective mass.  $m_0$  is the electron rest mass.

| $\beta$ -Bi <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> | VBM/eV | CBM/eV | $m_{xh}$ | $m_{xe}$ | $m_{yh}$ | $m_{ye}$ |
|--|--------|--------|----------|----------|----------|----------|
| Monolayer                                | -5.82  | -3.43  | 7.88     | 0.70     | 5.69     | 0.66     |
| Bilayer                                  | -5.00  | -4.24  | 2.55     | 0.52     | 2.36     | 0.52     |
| Bulk                                     | —      | —      | 0.65     | 0.63     | 0.65     | 0.67     |

接着, 我们探索了  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 用于光催化水分解的可能, 其中一个重要条件是催化剂的带边必须跨越水的氧化还原电势. 对于水分解反应, 标准还原电势为  $E_{H^+/H_2} = -4.44 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ , 标准氧化电势为  $E_{O_2/H_2O} = -5.67 \text{ eV} + \text{pH} \times 0.059 \text{ eV}$ , 二者均取决于 pH 值<sup>[38-41]</sup>. 计算表明, 单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的 VBM 和 CBM (相对真空能级) 分别为 -5.82 eV 和 -3.43 eV (见表 1), pH = 0 和 7 时带边均跨越水的氧化还原电势 (图 5(a)), 这说明在酸性和中性

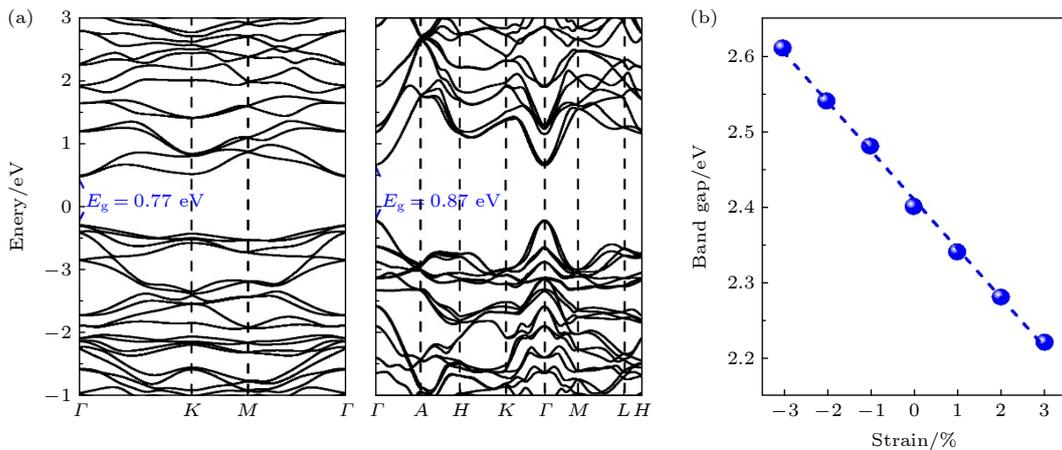


图 4 (a) 采用 HSE06 泛函并且考虑 SOC 效应的双层 (左图) 和块体 (右图)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 的能带结构; (b) 单层  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> 带隙随双轴应变的变化

Fig. 4. (a) The electronic band structures for bilayer (left panel) and bulk (right panel)  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> based on HSE06 level with SOC effect; (d) effect of biaxial strain on band gap of monolayer  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>.

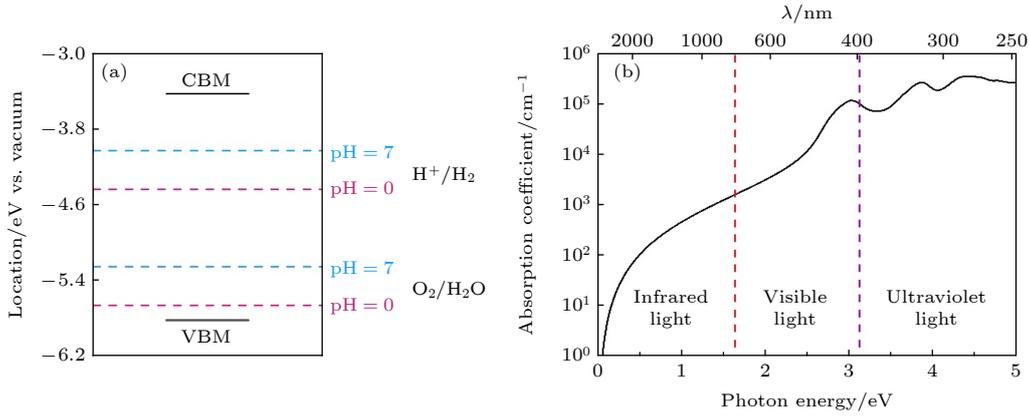


图 5 (a) 单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的 VBM 和 CBM 对比 pH = 7 和 pH = 0 的氧化还原电势; (b) 单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的光吸收系数,  $\lambda$  是波长, 虚线中间区域表示可见光区

Fig. 5. (a) The location of VBM and CBM relative to vacuum energy of monolayer  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  at pH = 0 and 7; (b) optical absorption coefficient for monolayer  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ .  $\lambda$  is the wave length, and the area between the red and the purple represents the visible range.

环境下, 单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  均适用于光催化水分解. 由于双层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的带隙很小, 不足以提供水分解的氧化还原势, 因此我们接下来只讨论单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的光催化水分解性质. 良好的光吸收性质是光催化水分解的另一个必要条件. 我们采用 HSE06 泛函计算了  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  单层的复介电函数, 进而得到光吸收系数 (定义为光强在单位长度介质中扩散的衰减). 如图 5(b) 所示, 单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  在可见光范围内表现出很强的光学吸收能力, 可见光谱吸收系数可达  $10^5 \text{ cm}^{-1}$ , 高于  $\alpha\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的光吸收系数 ( $10^4\text{--}10^5 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>[42]</sup>, 因此可高效捕获大部分太阳光能量用于驱动水分解制氢气.

最后, 我们研究了单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的压电性质. 由于单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  属于  $C_{3v}$  对称点群, 在  $z$  方向不具有对称性, 因此  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  具有垂直层面的压电效应. 为了计算  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的压电系数, 我们采用 Duerloo 等<sup>[43]</sup> 发展的方法估算不同单轴应变下的弹性常数和极性的变化. 面内的弹性常数可以通过下列公式得到:

$$\begin{aligned} C_{11} &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11}^2}, \quad C_{22} = \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{22}^2}, \\ C_{12} &= \frac{1}{A_0} \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{11} \partial \varepsilon_{22}}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中  $U$  是  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  体系的总能量;  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  是平面内沿着两个方向的应变;  $A_0$  是平衡态下单胞的面积.  $\varepsilon_{11}$ ,  $\varepsilon_{22}$  取  $-0.006$  到  $0.006$ , 步长为  $0.002$ , 在每一个应变下,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的原子位置被充分优化. 结果显示,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  单层的弹性常数  $C_{11}$  和  $C_{12}$  分别为  $11 \text{ N/m}$  和  $6 \text{ N/m}$  (对于六角晶格,  $C_{11} = C_{22}$ ). 基于现代极化理论<sup>[44]</sup>, 通过估算单轴应变下的极化

强度的变化 ( $e_{ijk}$ ), 我们计算了  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  单层的压电系数 ( $d_{ijk}$ ), 根据以下公式得到:

$$e_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \varepsilon_{jk}}, \quad (4)$$

$$d_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}}. \quad (5)$$

其中  $\varepsilon_{jk}$  为应变张量,  $\sigma_{jk}$  是应力张量,  $P_i$  为本征极化张量. 由于单层  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的对称性特点, 其压电系数仅有面外系数  $e_{31}$  和  $d_{31}$ , 这些压电系数与弹性力学常数有关:

$$e_{31} = d_{31}(C_{11} + C_{12}). \quad (6)$$

根据以上公式, 通过  $P_3$  与  $\varepsilon_{11}$  的线性关系得到  $e_{31} = 0.10 \times 10^{-10} \text{ C/m}$ ,  $d_{31} = 0.58 \text{ pm/V}$ ,  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  的压电系数接近甚至优于一些常见压电材料的数值, 如块体 BN ( $d_{31} = 0.33 \text{ pm/V}$ ) 和 GaN ( $d_{31} = 0.96 \text{ pm/V}$ )<sup>[45,46]</sup>, 也媲美三族硫属化物单层 Janus 结构 ( $\text{Ga}_2\text{SSe}$ ,  $\text{Ga}_2\text{STe}$ ,  $\text{Ga}_2\text{SeTe}$ ,  $\text{In}_2\text{SSe}$ ,  $\text{In}_2\text{STe}$ ,  $\text{In}_2\text{SeTe}$ ,  $\text{GaInS}_2$ ,  $\text{GaInSe}_2$ ,  $\text{GaInTe}_2$ ) 的值<sup>[47]</sup>. 相比二维三族硫属化物需构建 Janus 结构以打破镜面对称性、引发面外极化, 二维  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  具有本征的面外压电效应, 因而将更具应用前景.

## 4 结论

利用第一性原理结构搜索技术, 我们预测了  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  的一个新相—— $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ , 通过化学势相图计算、声子谱分析、分子动力学模拟, 该结构具有良好的热稳定性和动力学稳定性.  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  单层具有  $2.40 \text{ eV}$  的直接带隙和低至  $0.52m_0$  的载流子有效质量. 并且在可见光范围内, 表现出超高 ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ )

的光吸收系数,能带边缘位置适中,适用于光催化水分解制氢气.此外,由于 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 在垂直层面向的非对称性,引起了面外极化,面外压电系数可达 $0.58 \text{ pm/V}$ .这些优异的物理性质使得层状 $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ 有希望成为未来高速微电子器件、光电器件、

能量转换装置的组成材料.

感谢内布拉斯加大学林肯分校化学系 Zeng Xiao Cheng 教授的讨论.

附录

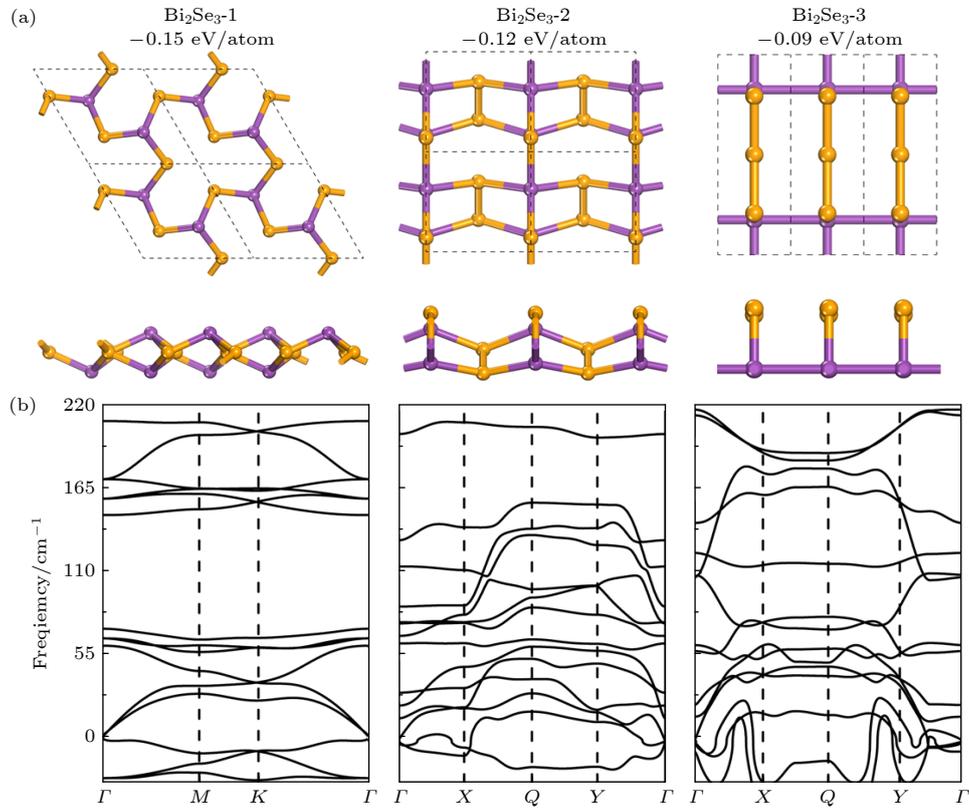


图 A1 CALYPSO 搜索得到的几个较低能量的  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  单层结构 (a) 及对应的声子谱 (b), 其中  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -1,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -2,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -3 的形成能分别为  $-0.15, -0.12, -0.09 \text{ eV/atom}$

Fig. A1. Some typical low-energy structures (a) of freestanding  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  monolayer predicted by the CALYPSO code and corresponding phonon dispersions (b). The formation energy of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -1,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -2,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ -3 are  $-0.15, -0.12, -0.09 \text{ eV/atom}$  respectively.

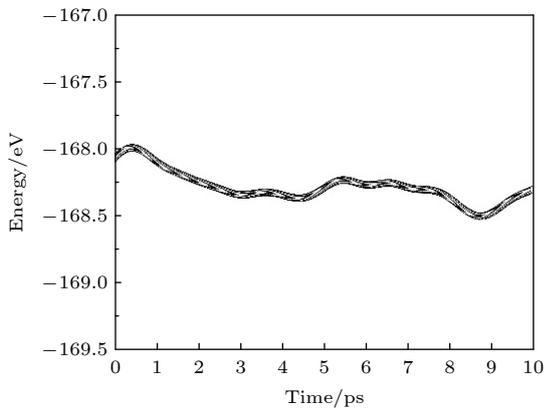


图 A2 温度为 300 K 时  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  单层的能量-时间变化曲线

Fig. A2. Variations of temperature and energy with the time of AIMD simulation for  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  monolayer at 300 K.

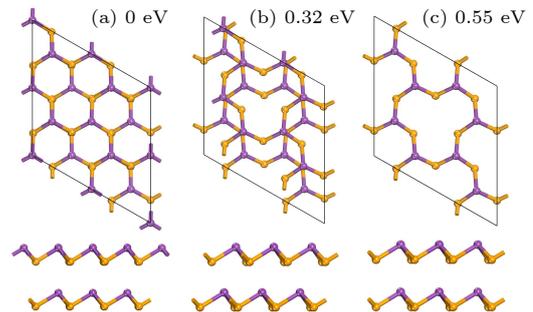


图 A3 不同堆叠方式的双层  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  (a) 能量最低的  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  双层结构, 将它的能量设定为  $0 \text{ eV}$ ; (b) 相对能量为  $0.32 \text{ eV}$ ; (c) 相对能量为  $0.55 \text{ eV}$

Fig. A3.  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bilayer with different stacking types and their relative energies: (a) the atomic structure of  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  bilayer with the lowest energy, and its energy is set to  $0 \text{ eV}$ ; the bilayer structures with relative energies of  $0.32 \text{ eV}$  (b) and  $0.55 \text{ eV}$  (c), respectively.

## 参考文献

- [1] Zhang H, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nat. Phys.* **5** 438
- [2] Kong D, Chen Y, Cha J J, Zhang Q, Analytis J G, Lai K, Liu Z, Hong S S, Koski K J, Mo S K 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 705
- [3] Brom J E, Ke Y, Du R, Won D, Weng X, Andre K, Gagnon J C, Mohny S E, Li Q, Chen K 2012 *Appl. Phys. Lett.* **100** 162110
- [4] Alegria L D, Schroer M D, Chatterjee A, Poirier G R, Pretko M, Patel S K, Petta J R 2012 *Nano Lett.* **12** 4711
- [5] Alegria L D, Petta J R 2012 *Nanotechnology* **23** 435601
- [6] Le P H, Wu K H, Luo C W, Leu J 2013 *Thin Solid Films* **534** 659
- [7] Hirahara T, Sakamoto Y, Takeichi Y, Miyazaki H, Kimura S, Matsuda I, Kakizaki A, Hasegawa S 2010 *Phys. Rev. B* **82** 155309
- [8] Yu X, He L, Lang M, Jiang W, Xiu F, Liao Z, Wang Y, Kou X, Zhang P, Tang J 2012 *Nanotechnology* **24** 015705
- [9] Li Y Y, Wang G, Zhu X G, Liu M H, Ye C, Chen X, Wang Y Y, He K, Wang L L, Ma X C 2010 *Adv. Mater.* **22** 4002
- [10] Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J 2009 *Nat. Phys.* **5** 398
- [11] Bansal N, Koirala N, Brahlek M, Han M G, Zhu Y, Cao Y, Waugh J, Dessau D S, Oh S 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 241606
- [12] Chen S, Zhao C, Li Y, Huang H, Lu S, Zhang H, Wen S 2014 *Opt. Mater. Express* **4** 587
- [13] Sun Y, Cheng H, Gao S, Liu Q, Sun Z, Xiao C, Wu C, Wei S, Xie Y 2012 *J. Am. Chem. Soc.* **134** 20294
- [14] Min Y, Park G, Kim B, Giri A, Zeng J, Roh J W, Kim S I, Lee K H, Jeong U 2015 *ACS Nano* **9** 6843
- [15] Xu H, Chen G, Jin R, Chen D, Wang Y, Pei J, Zhang Y, Yan C, Qiu Z 2014 *Crystengcomm* **16** 3965
- [16] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [17] Li Y, Xu L, Liu H, Li Y 2014 *Chem. Soc. Rev.* **43** 2572
- [18] Li L, Yu Y, Ye G J, Ge Q, Ou X, Wu H, Feng D, Chen X H, Zhang Y 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [19] Qiao J, Kong X, Hu Z X, Yang F, Ji W 2014 *Nat. Commun.* **5** 4475
- [20] Ghosh B, Nahas S, Bhowmick S, Agarwal A 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115433
- [21] Mogulkoc Y, Modarresi M, Mogulkoc A, Ciftci Y O 2016 *Comput. Mater. Sci.* **124** 23
- [22] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [23] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [24] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [25] Grimme S 2006 *J. Comput. Chem.* **27** 1787
- [26] Grimme S, Antony J, Ehrlich S, Krieg H 2010 *J. Chem. Phys.* **132** 154104
- [27] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [28] Baroni S, De Gironcoli S, Dal Corso A, Giannozzi P 2001 *Rev. Mod. Phys.* **73** 515
- [29] Barnett R N, Landman U 1993 *Phys. Rev. B* **48** 2081
- [30] Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 2635
- [31] Wang Y, Lv J, Zhu L, Ma Y 2010 *Phys. Rev. B* **82** 094116
- [32] Wang Y, Miao M, Lv J, Zhu L, Yin K, Liu H, Ma Y 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 224108
- [33] Han N, Liu H, Zhou S, Zhao J 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 14699
- [34] Zhan L B, Yang C L, Wang M S, Ma X G 2020 *Physica E* **124** 114272
- [35] Zhang Y, He K, Chang C Z, Song C L, Wang L L, Chen X, Jia J F, Fang Z, Dai X, Shan W Y, Shen S Q, Niu Q, Qi X L, Zhang S C, Ma X C, Xue Q K 2010 *Nat. Phys.* **6** 584
- [36] Graziano G, Klimeš J, Fernandez Alonso F, Michaelides A 2012 *J. Phys.-Condens. Matter* **24** 424216
- [37] Cai Y, Zhang G, Zhang Y W 2014 *Sci. Rep.* **4** 6677
- [38] Chakrapani V, Angus J C, Anderson A B, Wolter S D, Stoner B R, Sumanasekera G U 2007 *Science* **318** 1424
- [39] Zhuang H L, Hennig R G 2013 *Chem. Mater.* **25** 3232
- [40] Ma Z, Zhuang J, Zhang X, Zhou Z 2018 *Front. Phys.* **13** 138104
- [41] Zhang X, Zhang Z, Wu D, Zhang X, Zhao X, Zhou Z 2018 *Small Methods* **2** 1700359
- [42] Beal A R, Hughes H P 1979 *Solid State Phys.* **12** 881
- [43] Duerloo K N, Ong M T, Reed E J 2012 *J. Phys. Chem. Lett.* **3** 2871
- [44] King Smith R D, Vanderbilt D 1993 *Phys. Rev. B* **47** 1651
- [45] Hangleiter A, Hitzel F, Lahmann S, Rossow U 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 1169
- [46] Shimada K 2006 *Jpn. J. Appl. Phys.* **45** L358
- [47] Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 163102

SPECIAL TOPIC—Toward making functional devices at an atomic scale:  
Fundamentals and frontiers**First-principle study of new phase of layered  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ \***Guo Yu    Zhou Si<sup>†</sup>    Zhao Ji-Jun

(Key Laboratory of Materials Modification by Laser, Ion, and Electron Beams, Ministry of Education,  
School of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

( Received 31 August 2020; revised manuscript received 19 September 2020 )

**Abstract**

Recently, the boom of graphene has aroused great interest in searching for other two-dimensional (2D) compound materials, which possess many intriguing physical and chemical properties. Interestingly, 2D allotropes of differing atomic structures show even more diverse properties. The  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  has attracted much attention due to its unique physical properties, while its allotrope has not been investigated. Based on first-principle calculations, here in this work we predict a new phase of  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  monolayer with outstanding dynamic and thermal stabilities, named as  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ . Notably, the  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  monolayer is a semiconductor with a modest direct band gap of 2.40 eV and small effective mass down to  $0.52m_0$ , large absorption coefficient of  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  in the visible-light spectrum, suitable band edge positions for photocatalysis of water splitting. Moreover, the breaking of mirror symmetry in  $\beta\text{-Bi}_2\text{Se}_3$  along the out-of-plane direction induces vertical dipolar polarization, yielding a remarkable out-of-plane piezoelectric coefficient of 0.58 pm/V. These exceptional physical properties render the layered  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  a promising candidate for future high-speed electronics and optoelectronics.

**Keywords:** semiconductor,  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , allotrope, electronic structures, layered material

**PACS:** 71.20.Nr, 73.22.-f, 71.15.Mb

**DOI:** [10.7498/aps.70.20201434](https://doi.org/10.7498/aps.70.20201434)

\* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (Grant Nos. BX20190052, 2020M670739), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11974068), and the Fundamental Research Funds for the Central Universities of China (Grant No. DUT20LAB110).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [sizhou@dlut.edu.cn](mailto:sizhou@dlut.edu.cn)