

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 同晶化合物电子结构的第一性原理研究*

刘凤丽¹⁾²⁾ 蒋刚^{1)†} 白丽娜²⁾³⁾ 孔凡杰¹⁾

1) (四川大学, 原子与分子物理研究所, 成都 610065)

2) (黑龙江大学, 物理科学与技术学院, 哈尔滨 150080)

3) (哈尔滨师范大学, 物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

(2010年3月7日收到; 2010年7月13日收到修改稿)

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理全势能线性级加平面波方法 (FLAPW), 分析了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中各原子自旋轨道耦合 (SOI) 的 $p_{1/2}$ 修正对体系性质的影响, 并对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 同晶化合物的电子特性进行系统的理论研究, 首次计算出 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的电子特性. 计算结果表明: 对于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中的 Te 原子和 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正, 对体系费米能级附近能带结构的计算分析尤为重要, 而对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中的 Se 原子是否考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对费米能级附近的能带结构无显著影响; $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 均为间接带隙窄带半导体, 体系在费米能级附近 Γ 点的能带趋势相近, 强的杂化压低了价带的最高峰, 使得两个边锋提高, 在 Γ 点形成马鞍点; 体系费米能级附近的电子态密度主要来源于各原子 p 态电子贡献; 层间原子成键, $X(1)-\text{Bi}$ 键比 $X(2)-\text{Bi}$ 键 ($X = \text{Te}, \text{Se}$) 的共价键成分较强; 随着体系中 Se 原子摩尔比的增加, 晶胞的体积减小, 体系的能量增加, $\text{Te}(1)-\text{Bi}$ 键、 $\text{Se}(2)-\text{Bi}$ 键、 $\text{Se}(1)-\text{Bi}$ 键的共价键成分逐渐增强.

关键词: $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 同晶化合物, 第一性原理, 电子结构, 自旋轨道耦合

PACS: 71.20.Nr, 71.15.Mb, 71.22.+i, 71.70.Ej

1. 引言

热电材料是一种可以直接实现温差发电和电制冷功能性材料^[1-4]. 近年来, 环境与发展的问题日益凸显, 寻求高效率、低污染的能量转换方式, 已经成为能源科学急需解决的热点问题之一. 因此, 热电材料引起了材料研究学者的广泛关注^[5-9]. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 属于 V-VI 族同晶化合物, 晶体结构属 $R-3m$ (166 号空间群) 三方晶系, 其中 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 是研究最早、相对成熟的热电材料^[10,11]. 目前, 对于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物半导体材料的微观结构和物理化学性质等研究较少. 研究材料的微观结构, 建立微观特性与宏观性能的合理模型, 为实验上的新结果和新现象提供理论依据, 为预言和设计新的功能性材料提供理论信息具有十分重要的意义.

Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 作为实际应用广泛的热电材料, 在

实验和理论方面都有较为全面的研究成果. 在实验方面, 通过光电效应、中子衍射等多种检测手段, 分析了 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 的电子特性^[12-16] 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物半导体材料的体系结构^[17-20]. 在理论方面, 近年来对 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 微观特性的研究也趋于成熟. 1997 年, Mishra 等^[21] 通过密度泛函理论研究了 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 的电子特性和层间原子成键性质. 2001 年 Youn 等^[22] 通过局域密度近似密度泛函理论研究了 Bi_2Te_3 的电子特性. 2000 年至 2008 年期间, Larson 等^[23-26] 发表了多篇关于 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 的电子特性的相关文章, 全面讨论了考虑自旋轨道耦合效应 (SOI) 的 $p_{1/2}$ 修正对体系电子特性的影响. 尤其是近年来, 对 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 的研究有很多新的进展. 2009 年, Zhang 等^[27] 研究发现 Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 具有拓扑绝缘体的特性, 将有可能在未来的电子技术发展中获得重要的应用. 在理论预言发表的同时, 相关的实验工作也取得重要进展, 同年 Hasan 等^[28], 均在 Bi_2Se_3 中

* 黑龙江省教育厅基金 (批准号: 11533046) 资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: gjiang@scu.edu.cn

都观测到了表面态狄拉克点的存在,证实了理论预言的正确性.但理论上对于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物体系微观特性的认知还远远不够,至今 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 半导体材料的电子特性的理论研究仍处于空白.研究 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物体系微观电子特性,一方面可以从理论上检验实验结果的正确性,另一方面对于新功能性材料的发现与设计也具有一定的指导意义.

本文将在前期工作基础之上^[29],采用广义梯度近似(GGA)密度泛函理论全势能线性缀加平面波(FLAPW)方法,计算 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物半导体材料的电子特性,分析体系中 Se 原子 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的影响,并且计算该体系随着 Se 原子摩尔比的增加,体系的电子特性和原子成键的变化规律.

2. 晶体结构及计算方法

$\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 属于 V-VI 族同晶化合物,晶体结构属 $R\bar{3}m$ (166 号空间群) 三方晶系. 如图 1 所示,该晶体结构沿轴方向可以视为六面体层状结构,同一层上具有相同的原子种类. Bi_2Te_3 原胞中含有 3 个不等价原子,Te(2) 原子位于 (0,0,0), Te(1) 原子位于 (0.792, 0.792, 0.792), Bi 原子位于 (0.399, 0.399, 0.399); $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 原胞中含有 3 个不等价原子, Se(0, 0, 0), Te (0.212, 0.212, 0.212), Bi (0.396, 0.396, 0.396); $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 原胞中含有 4 个不等价原子, Se (2) (0, 0, 0), Se (1) (0.2115, 0.2115, 0.2115), Te (0.7885, 0.7885, 0.7885), Bi (0.3985, 0.3985, 0.3985); Bi_2Se_3 原胞中含有 3 个不等价原子, Se(2) (0, 0, 0), Se (1) (0.2115, 0.2115, 0.2115), Bi (0.3985, 0.3985, 0.3985).

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理 FLAPW 方法,第一性原理在计算 Kohn-Sham 方程时,采用了 Muffin-tin 模型对不同区域的电子使用不同的波函数,其中 Te, Bi 和 Se 原子的 Muffin-tin 半径分别为 2.3 a. u., 2.4 a. u. 和 2.2 a. u.; 交换关联势采用 GGA; 选取外层电子的电子组态分别为 Te-

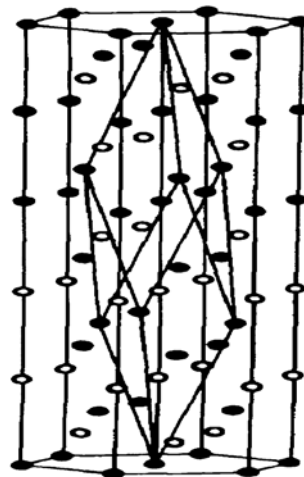


图 1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 晶胞结构 (实心圆代表 Te 或 Se 原子, 空心圆代表 Bi 原子)

$4d^{10}5s^25p^4$, Bi- $5d^{10}6s^26p^3$, Se- $3d^{10}4s^24p^4$; 布里渊区中的采样 k 点数取为 2000; 在自洽场迭代过程中收敛精度为 ~ 0.0001 Ry; 体系计算时考虑 SOI; 对芯态考虑相对论效应.

全部计算应用 WIEN2K 程序^[30], 该程序在计算电子结构等方面是最为有效和最为精确的计算程序之一^[31-34].

3. 计算结果及讨论

3.1. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 的结构优化计算

采用第一性原理广义梯度近似, 确定 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 体系的平衡晶格常数等结构参数. 结构优化收敛标准为前后两次优化结果之差小于 1%^[32], 经过多次优化计算后得到的结构参数与实验值^[19,20] 符合较好, 如表 1 所示. 随着 Se 原子在体系中摩尔比的增加, 晶胞的体积减小, 体系的能量升高, 其原因可能是 Se 的原子半径比 Te 原子半径小, 取代后晶格的斥力减小, 晶格收缩.

表 1 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 优化的晶体结构

	实验值		计算值		能量/Ry
	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$a/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	
Bi_2Te_3	4.3835 ^{a)}	30.487 ^{a)}	4.4238	30.6816	-127107.633000
$\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$	4.2890 ^{b)}	29.774 ^{b)}	4.3830	29.9300	-118314.467570
$\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$	4.2180 ^{b)}	29.240 ^{b)}	4.2990	29.4300	-109641.131525
Bi_2Se_3	4.1430 ^{b)}	28.636 ^{b)}	4.1930	28.9130	-100907.807498

a) 文献[20]; b) 文献[19].

3.2. 计算结果及讨论

对于重原子,自旋轨道相互作用会使本来简并的原子能级发生分裂,而对于固体来说,则是简并的能级分裂.因此,在计算体系性质时考虑 SOI 修正尤为重要.本文首先对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中各原子 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对体系性质的影响进行全面的研究所.

图 2,图 3,图 4 和图 5 分别为 Bi_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 和 Bi_2Te_3 沿 $\text{Ua}\Gamma\text{ZFL}$ 方向的能带结构.

对于 Bi_2Se_3 体系,1997 年 Mishra 等^[21]研究表明该体系为直接带隙窄带半导体,2002 年 Larson 等^[24]对该体系的理论研究获得了相同的结论,但同年 Greanya 等^[15]采用光电效应方法测定 Bi_2Se_3 为间接带隙窄带半导体.我们的计算结果如图 2 所示.从图 2

(a) 中可以看到,对体系各原子均不考虑 SOI 时, Bi_2Se_3 为 Γ 点直接带隙窄带半导体,带隙为 0.18 eV. 图 2(b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正,该体系为 Γ 点直接带隙窄带半导体,带隙为 0.149 eV,带隙减小.图 2(c) 仅对 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正, Bi_2Se_3 体系的价带顶点(HVB)沿费米能级附近发生移动,可见对于含有 6p 态的重核电子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对体系费米能级附近的能带结构的影响尤为显著^[26].从图 2(d) 中可以看出,对体系中的各原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时, Γ 点的价带被向下挤压,从而使体系形成新的价带顶点,构成间接带隙,带隙为 0.3 eV. 我们的计算结果与 Greanya 等人^[15,35]的实验结果相一致,并且 Bi_2Se_3 费米能级附近的价带结构主要由 Se4p 和 Bi6p 电子态特征所决定.

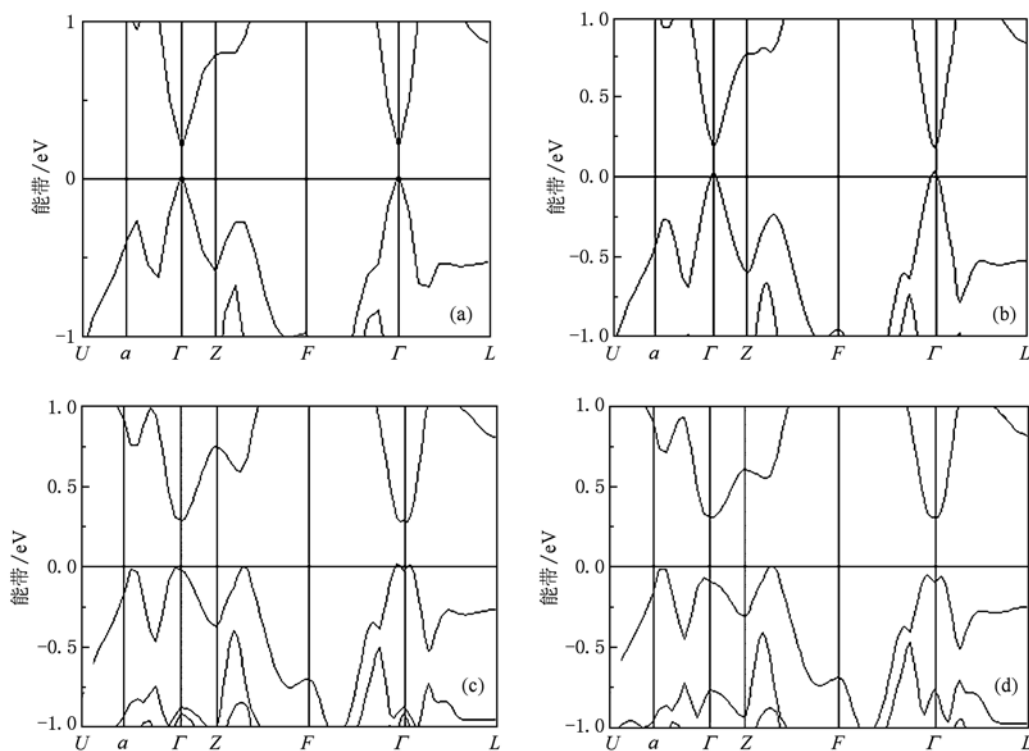


图 2 Bi_2Se_3 的能带结构 (a) 不考虑 SOI 的能带结构; (b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (c) 仅对 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (d) 对于 Bi 原子和 Se 原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构

对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 体系,2002 年 Larson 等^[24]分析该体系为直接带隙窄带半导体,但至今对 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的电子特性的理论研究仍处于空白.从图 3(a) 中可以看出, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 为 Γ 点直接带隙窄带半导体,带隙为 0.185 eV.图 3(b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,费米能级附近的能带无显著变化.对 Te 原

子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,会使本来简并的能带发生分裂(如图 3(c)).对 Bi 原子考虑修正时, Γ 点的价带被向下挤压,体系的 HVB 和导带底点(LCB)沿费米能级附近发生移动,形成新的间接带隙(如图 3(d)).当对该体系中的 Bi 原子和 Te 原子均考虑修正时, Γ 点强的杂化压低了价带的最高峰,使得两个边

锋提高,在 Γ 点形成马鞍点(如图 3(e)). 当对所有原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,如图 3(f) 所示,费米能级附近的能带结构与图 3(e) 相比无显著变化,说明该体系中 Se 原子 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对费米能级附近的能带结构影响不大. 进一步分析能带图,我们得到:

$\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 是间接带隙窄带半导体,禁带宽度为 0.23 eV,最高价带沿 $Z\Gamma$ 方向和 $a\Gamma$ 方向上存在两个峰值,分别为价带顶点和价带次顶点,而导带最低点位于 $F\Gamma$ 方向,并且沿 ΓL 方向出现导带次底点,费米能级附近的导带和价带沿 ΓZ 方向上均为四重简并.

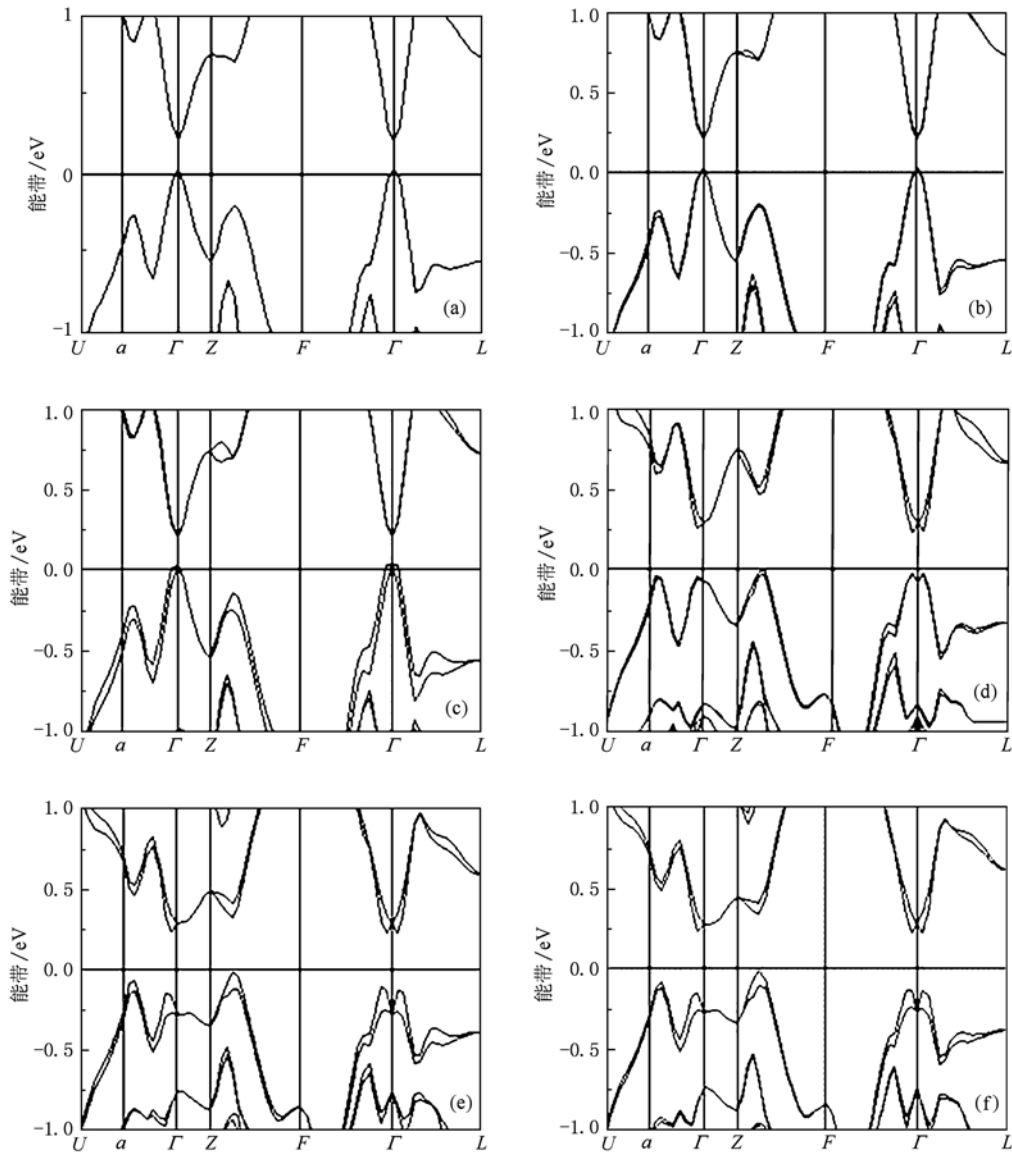


图 3 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的能带结构 (a) 不考虑 SOI 的能带结构; (b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (c) 仅对 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (d) 仅对 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (e) 对 Bi 原子和 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (f) 对于 Bi 原子、Se 原子和 Te 原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构

从图 4(a) 中可以看出,对 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中各原子均不考虑 SOI 时,该体系为 Γ 点直接带隙窄带半导体,带隙为 0.067 eV. 图 4(b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,费米能级附近的能带无显著变化. 对 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,该体系为 Γ 点直接

带隙窄带半导体,带隙为 0.011 eV (如图 4(c)),带隙减小. 对 Bi 原子考虑修正, Γ 点的杂化使 LCB 提高,同时压低了价带的最高峰,使得沿 $a\Gamma$ 和 $Z\Gamma$ 方向的两个边锋向费米能级靠近 (如图 4(d)). 对该体系中的 Bi 原子和 Te 原子均考虑修正时, Γ 点强

的杂化使体系 HVB 和 LCB 沿费米能级附近发生移动,形成新的间接带隙(如图 4(e)). 当对所有原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,如图 4(f)所示,费米能级附近的能带趋势无明显变化,因此,对于 Se 原子是否

考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正,对费米能级附近价带结构的影响不大. 计算结果表明: $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 是间接带隙窄带半导体,带宽是 0.3 eV,与 Larson 等^[24]的计算结果相符合.

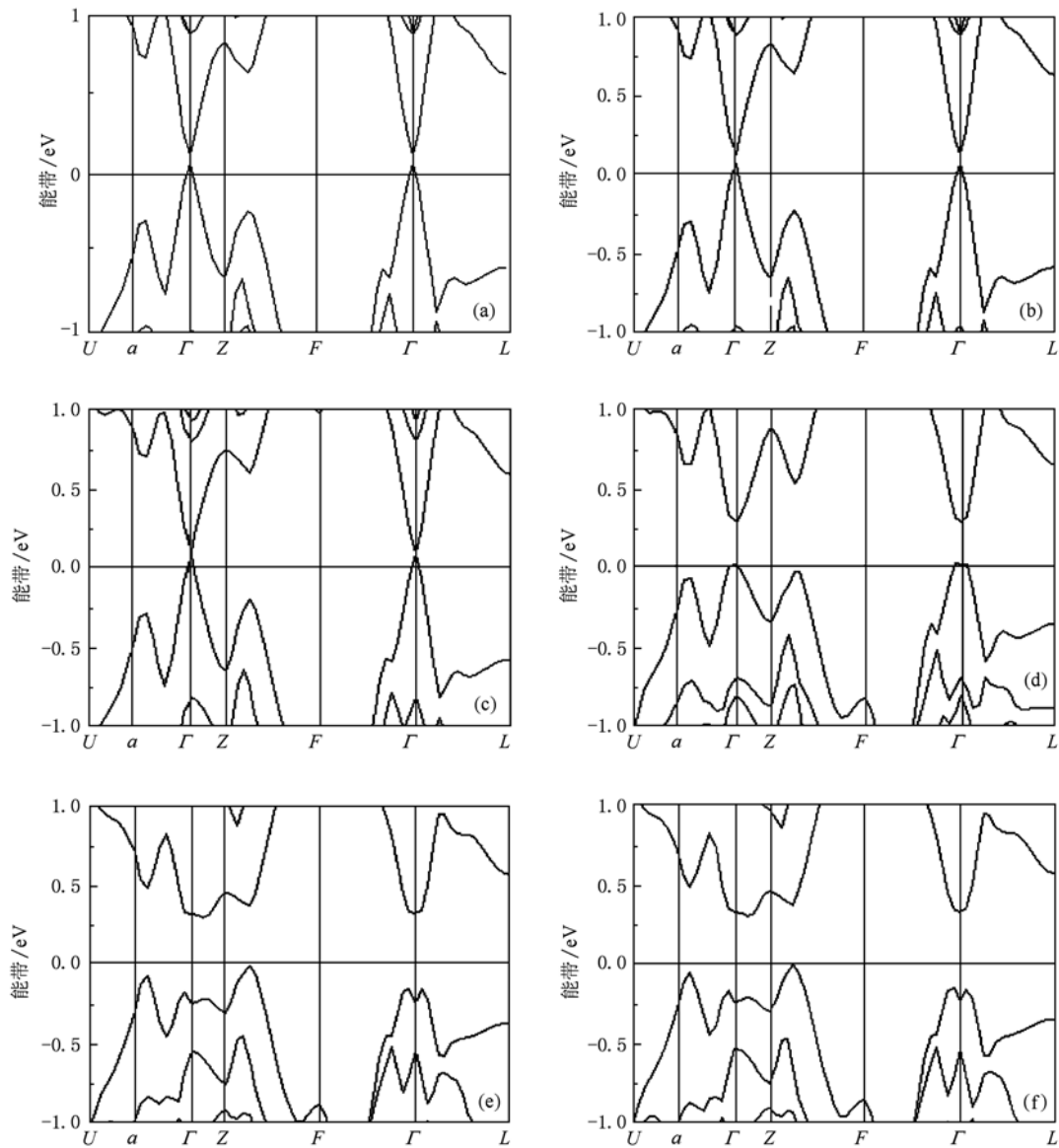
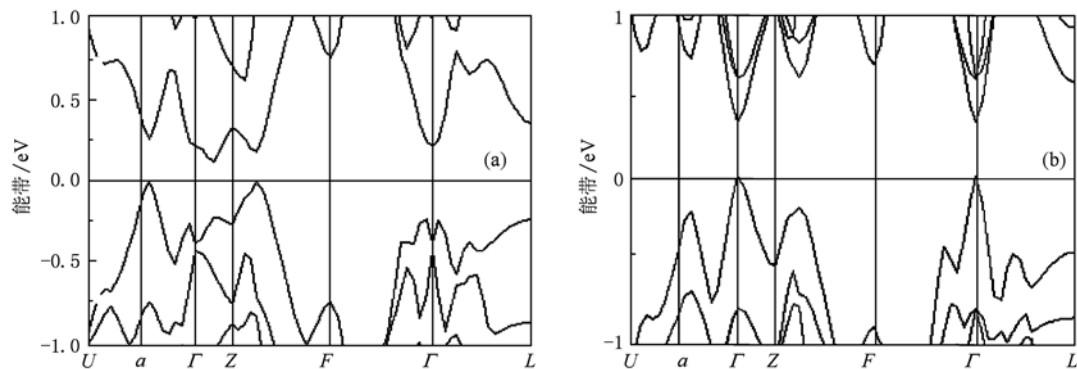


图 4 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的能带结构 (a) 不考虑 SOI 的能带结构; (b) 仅对 Se 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (c) 仅对 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (d) 仅对 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (e) 对 Bi 原子和 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构; (f) 对于 Bi 原子、Se 原子和 Te 原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的能带结构

图 5 为 Bi_2Te_3 沿 $\text{Ua}\Gamma\text{ZFTL}$ 方向的能带结构. 图 5(a) 是体系考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时的能带结构, 图 5(b) 是体系不考虑 SOI 的能带结构. Larson^[26] 于 2003 年全面研究了考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对 Bi_2Te_3 的电子特性的影响, 研究结果表明对 Bi_2Te_3 窄带半导体中的 Te 原子和 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正, 对费

米能级附近的能带结构, 尤其是传导带的极值及其简并的分析有重要的意义. 图 5(a) 中 Bi_2Te_3 是间接带隙窄带半导体, 带隙计算值为 0.12 eV, 与 Mishra 和 Larson 等人^[21,23] 通过密度泛函理论计算的带隙结果相一致, 并且与实验检测的间接带隙 0.15 ± 0.02 eV 较为符合^[20,36]. 对于共价键的半导体和绝

图5 Bi_2Te_3 的能带结构 (a) 考虑 SOI 的能带结构; (b) 不考虑 SOI 的能带结构

缘体,在使用 LDA 或 GGA 方法时,其带隙值可能被低估^[37].

通过以上分析可知: 不考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系均为 Γ 点直接带隙窄带半导体; 考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物为间接带隙窄带半导体,并且随着 Se 原子摩尔比的增加,体系在费米能级附近的能带图的趋势相近, Γ 点强的杂化压低了价带的最高峰,使得两个边锋提高,在 Γ 点形成马鞍点. 2009 年 Zhang 等人对 Bi_2Se_3 的能带也进行了分析和预测,他们发现一个反向倒置连接了 Γ 点的传导带和价带^[27]. 我们计算得到的 Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, Bi_2Se_3 体系在 Γ 点所产生的能隙值分别为 0.586 eV, 0.565 eV, 0.535 eV 和 0.395 eV.

同时,我们计算了各体系对不同原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正后对体系能量的影响,如图 6、图 7 和图 8 所示.

图 6 是对 Bi_2Se_3 中的不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值. 从图 6 可以看出: 对不同原子考虑自旋轨道耦合 p 轨道的修正均使体系的能量降低; 对 Bi6p 电子态的修正使体系能量迅速降低; 对各原子的 p 电子态均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,单位晶格总能量的计算值为最小.

图 7 是对 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 中的不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值. 从图 7 的单位晶格总能量的计算值可以看出,对 Se 原子考虑 p 轨道修正时,体系能量无明显降低; 对 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时能量有所下降; 而对 Bi 原子考虑自旋轨道耦合 p 轨道修正时,体系能量迅速降低; 对该体系中各原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,单位晶格总能量的计算值为最小.

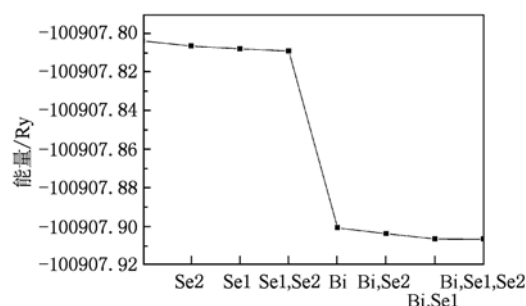
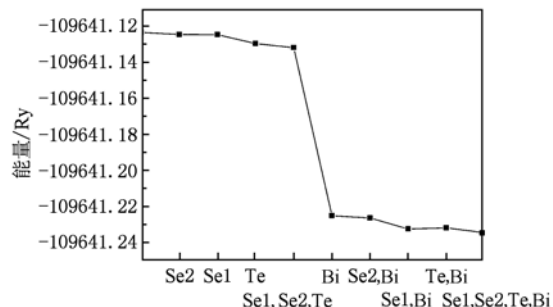
图6 Bi_2Se_3 对不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值图7 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 对不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值

图 8 是对 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中的不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值. 图 8 中对 Te 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时能量有所下降; 对 Bi 原子考虑自旋轨道耦合 p 轨道修正时,体系能量迅速降低; 对该体系中各原子均考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,单位晶格总能量的计算值为最小.

通过以上分析我们得到: 总能随不同原子的自旋轨道耦合作用发生变化,考虑 Bi 原子 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时,单位晶格总能量降低很大,其次是 Te 原子,而 Se 原子的 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对单位晶格总能量影响

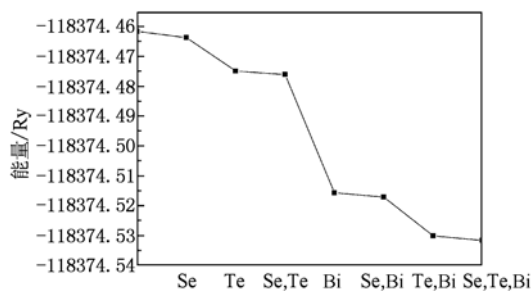


图8 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 对不同原子添加 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正的单位晶格总能量的计算值

不大. 2003 年 Larson^[26] 也计算了 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对 Bi_2Te_3 体系的单位晶格总能量的影响. 我们认为总能下降的主要原因是由于重原子的相对论效应显著引起的, 同族元素中随着周期表位置自上而下, 自旋与轨道耦合的相对论效应显著增加. 相对论效应对体系的影响之一就是降低体系的能量, 对重原子更加明显. 表 2 分别给出了采用相对论和准相对论赝势及相应基组^[38–40] 的密度泛函 B3LYP 方法^[41,42] 计算的结果. 计算结果的对比可以给出相对论效应对原子能量影响的变化趋势. 表中清楚的给出了 Bi 原子的相对论效应使得本身的能量降低了 3.48%, Te 原子降低了 0.82%, 而 Se 原子能量降低很少, 可以忽略不计. 有关相对论效应影响重原子簇化学、光谱等性质的介绍可参阅文献[43–45].

表 2 相对论效应对原子能量的影响

原子	赝势	能量/a. u.	能量差/a. u.	百分比
Se	准相对论	-9.2979255	0.00135	0.01
	相对论	-9.2992711		
Te	准相对论	-8.0381422	0.06566	0.82
	相对论	-8.0405551		
Bi	准相对论	-5.3744426	0.18686	3.48
	相对论	-5.3813096		

图 9 为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系的总态密度图, 选取费米能级所对应的能量值为横坐标原点. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 的能带均由三部分组成, 即能量最高的非电子填充带(导带)和两个电子填充带(价带). Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, Bi_2Se_3 的态密度已被研究, 本文计算结果与其一致^[18,20–23], 对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 半导体材料电子密度的理论研究我们首次给出.

图 10(a)–(d) 分别为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系各原子的分态密度图. 其中图(c) 为 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的分态密度图, 如图所示, 能量范围在 -12 – -8 eV 之间的能带能量最低, 主要表现为 Bi6s 和 Te5s 电子态特征,

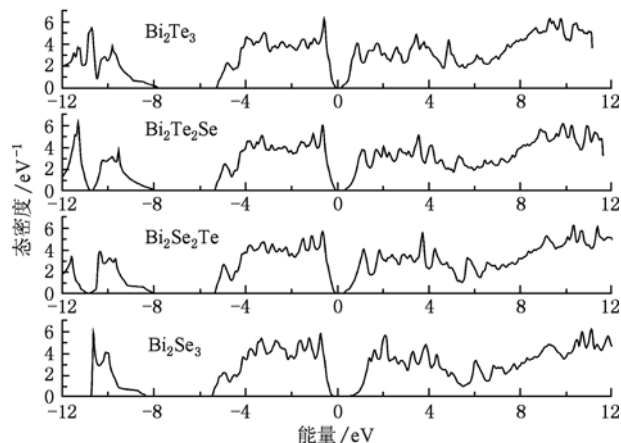


图9 Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$, Bi_2Se_3 的总态密度

该能带的低能量区域还表现出 Se(2)4s 电子态特征, 整个能量区间 Se(1)4s 的电子态的也有一定的贡献; 而对于能量区间在 -5.3 – 0 eV 的价带, 低能区主要表现出各原子的 p 电子态特征, 而费米能级附近 -2 – 0 eV 的高能区, 主要表现为 Se(2)4p 和 Se(1)4p 的电子态特征, 同时 Te5p 的电子态特征对价带顶部的态密度贡献也较大; 能量范围在 0 – 5.3 eV 的导带, 低能量区域主要表现为 Bi6p 和 Se(1)4p 的电子态特征, 并且受到 Te5p 电子态的影响, 高能区表现出与能量区间在 -5.3 – 0 eV 的价带低能区类似的各原子 p 电子态的特征; 此外, 能量最高的 5.3 – 12 eV 的导带, 主要表现为各原子 d 分态的电子态特征, 同时受到各原子 p 分态电子态特征的影响. 对于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系, 能量区间在 -12 eV 至 -8 eV 的电子填充带主要表现为各原子 s 分态的电子态特征, 费米能级附近的总态密度主要由各原子 p 分态的电子态特征贡献, 而能量区间在 6 eV 至 12 eV 的非电子填充带主要表现为各原子 d 分态的电子态特征, 同时受到各原子 p 分态电子态特征的影响. Bi 原子和 X 原子 ($X = \text{Se}, \text{Te}$) 在整个能量区间内发生的交叠杂化, 这意味着 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中 Bi 原子和 X 原子之间不可能是纯粹的离子键, 应该有较强的共价键成分存在. 随着掺入 Se 原子摩尔比的增加, 令人感兴趣的一点在于: Bi6s 电子态在费米能级附近价带顶部处产生影响. 我们认为 Bi6s 和 Se4p 的能级在费米能级附近的价带顶点存在相互作用.

图 11(a)–(d) 分别为 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系某晶面的电子密度图, 具体晶面如图所示. 从电荷密度的空间分布, 可以分析材料中的原子成键情况(等高

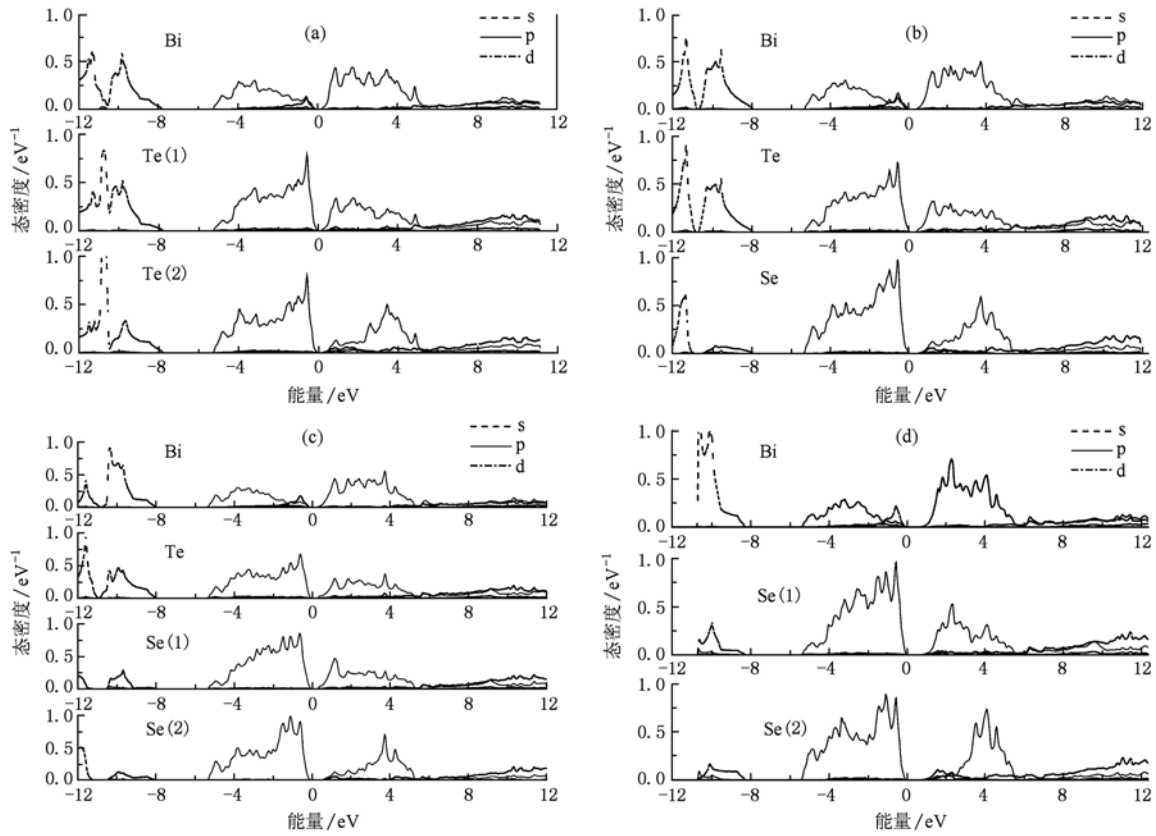


图 10 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系各原子的分态电子密度 (a) Bi_2Te_3 的分态电子密度; (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 的分态电子密度; (c) $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的分态电子密度; (d) Bi_2Se_3 的分态电子密度

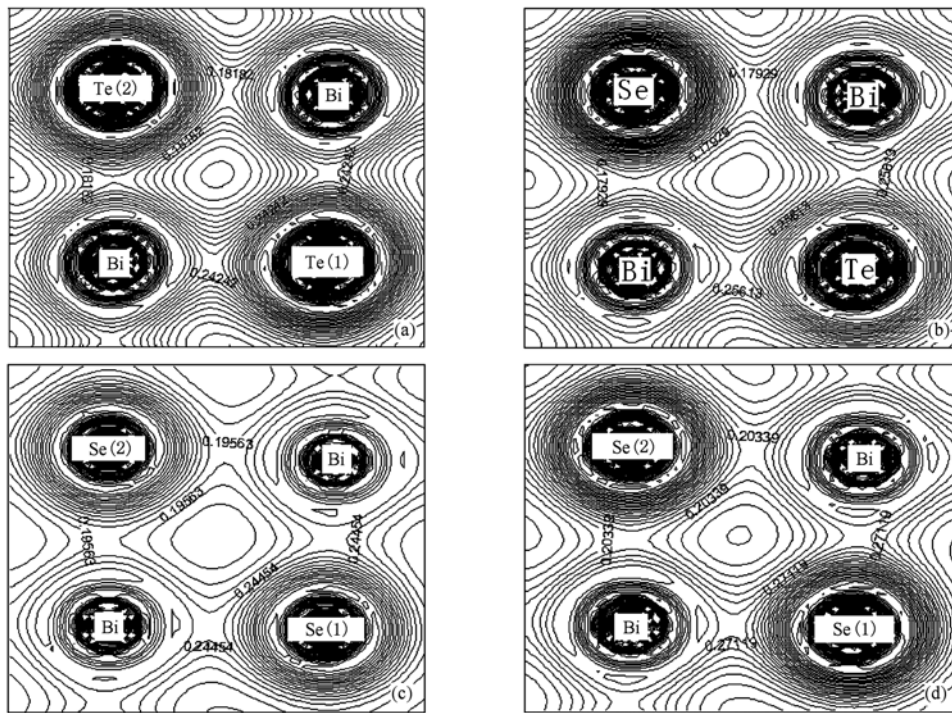


图 11 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系的电荷密度分布 (a) Bi_2Te_3 沿 $(\bar{5}948)$ 面电荷密度分布; (b) $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 沿 $(\bar{5}947)$ 面电荷密度分布; (c) $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 沿 $(\bar{5}947)$ 面电荷密度分布; (d) Bi_2Se_3 沿 $(\bar{5}947)$ 面电荷密度分布

线绘制时采用单位: eV). 考虑 Se 原子掺杂 Bi_2Te_3 体系后将取代 Te 原子, 首先取代 Te(2) 原子, 然后随机取代 Te(1) 原子. 图(a)表示未掺杂的 Bi_2Te_3 体系, Te(1)—Bi 杂化形成的共价键成分比 Te(2)—Bi 的共价键成分强, 与理论计算和实验结果相一致^[21,46]; 图(b)中 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 层间的 Te—Bi 键和 Se—Bi 键均有共价键成分, 且 Te—Bi 杂化形成的共价键成分较 Se—Bi 键强; 从图(c)中可以看出, $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 中 Se(1)—Bi 杂化形成的共价键成分与 Se(2)—Bi 相比较强; 图(d)为 Se 原子全部取代 Te 原子的 Bi_2Se_3 体系, 层间原子的 Se(1)—Bi, Se(2)—Bi 有共价键和离子键成分, Se(1)—Bi 杂化形成的共价键成分比 Se(2)—Bi 的共价键成分强^[21,37]. 通过电子密度图的对比分析, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 同晶化合物, 随着体系中 Se 原子摩尔比的增加, Te(1)—Bi 键、Se(2)—Bi 键、Se(1)—Bi 键的共价键成分逐渐增强.

4. 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理全电势线性缀加平面波方法 (FLAPW), 考虑自旋轨道耦合效应 (SOI), 交换关联势选取广义梯度近似 (GGA), 对 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) 同晶化合物的电子特性和层间原子成键进行理论研究, 得到以下结论:

1. 首次计算得到了 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 的电子特性.

2. 系统的研究了 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中各原子 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对体系性质的影响. 对于 $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系中的 Te 原子和 Bi 原子考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正, 对体系费米能级附近能带结构的计算分析尤为重要, 而对于 $\text{Bi}_2\text{Se}_2\text{Te}$ 和 $\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{Se}$ 中的 Se 原子是否考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正对费米能级附近的能带结构无显著影响.

3. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 同晶化合物为窄带半导体. 不考虑 SOI 时, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系均为 Γ 点直接带隙窄带半导体. 而考虑 SOI 的 $p_{1/2}$ 修正时, 体系均为间接带隙窄带半导体, 带隙计算值分别为 0.12 eV, 0.3 eV, 0.23 eV 和 0.3 eV, 该结论与实验值符合较好.

4. 由总态密度和各原子的分态密度分析可知, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系能量区间在 -12 eV 至 -8 eV 的电子填充带主要表现为各原子 s 分态的电子态特征, 能量区间在 6 eV 至 12 eV 的非电子填充带主要表现为各原子 d 分态的电子态特征. 费米能级附近的导带和价带主要由体系中各原子的 p 分态贡献, 且费米能级附近的导带主要表现出 Bi6p 的电子态特征.

5. 从电子密度图中可知, $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ 体系的层间原子成键, 随着体系中 Se 原子摩尔比的增加, Te(1)—Bi 键、Se(2)—Bi 键、Se(1)—Bi 键的共价键成分逐渐增强. 对于同一体系层间原子成键, X(1)—Bi 键和 X(2)—Bi 键 ($X = \text{Te}, \text{Se}$) 相比共价键成份较强.

- [1] Yim W M, Rosi F D 1972 *Solid State Electron* **15** 1121
- [2] Goldsmid H J 1986 *Thermoelectric refrigeration* (London: Temple Press) p34
- [3] Gerald Mahan 1997 *Physics Today* **50** 42
- [4] Kemp N T, Kaiser A B 1999 *Journal of Polymer Science B* **37** 953
- [5] Chen X Y, Xu X F, Hu R X, Ren Z, Xu Z A, Cao G H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1627 (in Chinese) [陈晓阳、徐象繁、胡荣星、任之、许祝安、曹光早 2007 物理学报 **56** 1627]
- [6] Yan Y G, Tang X F, Liu H J, Yin L L, Zhang Q J 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3473 (in Chinese) [鄢永高、唐新峰、刘海君、尹玲玲、张清杰 2007 物理学报 **56** 3473]
- [7] Fan P, Zheng Z H, Liang G X, Zhang D P, Cai X M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 1243 (in Chinese) [范平、郑壮豪、梁广兴、张东平、蔡兴民 2010 物理学报 **59** 1243]
- [8] Cao W Q, Yan Y G, Tang X F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 630 (in Chinese) [曹卫强、鄢永高、唐新峰 2010 物理学报 **59** 630]

- [9] Peng H, Wang C L, Li J C, Wang H C, Wang M X 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4123 (in Chinese) [彭华、王春雷、李吉超、王洪超、王美晓 2010 物理学报 **59** 4123]
- [10] Venkatasubramanian R, Siivola E, Colpitts T 2001 *Nature* **413** 597
- [11] Jang J, Xu G J, Cui P, Chen L D 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4849 (in Chinese) [蒋俊、许高杰、崔平、陈立东 2006 物理学报 **55** 4849]
- [12] Yoshifumi Ueda, Akihito Furuta, Hiroyuki Okuda, Masashi Nakatake, Hitoshi Sato, Hirofumi Namatame, Masaki Taniguchi 1999 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **101-103** 677
- [13] Urazhdin S, Bile D, Mahanti S D, Tessmer S H 2004 *Phys. Rev. B* **69** 085313
- [14] Greanya V A, Tonjes W C, Rong Liu 2000 *Phys. Rev. B* **62** 16425
- [15] Greanya V A, Tonjes W C, Rong Liu 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 6658

- [16] Rauh H, Geick R, Kohler H, Nucker N, Lehner N 1981 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14** 2705
- [17] Wiese J R, Muldrew L 1960 *Phys. Chem. Solids* **15** 13
- [18] Francombe M H, Se M, Inst A P, Br 1958 *J. Appl. Phys.* **9** 415
- [19] Seizo Nakajima 1963 *Phys. Chem. Solids* **24** 479
- [20] Kohler H 1976 *Phys. Status Solidi B* **73** 95
- [21] Mishra S K, Satpathy S, Jepsen O 1997 *Phys. Condens. Matter* **91** 461
- [22] Youn S J, Freeman A J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 085112
- [23] Larson P, Mahanti S D, Kanatzidis M G 2000 *Phys. Rev. B* **61** 8162
- [24] Larson P, Greanya V A, Tonjes W C, Rong Liu 2002 *Phys. Rev. B* **65** 085108
- [25] Larson P, Walter, Lambrecht R L 2008 *Phys. Rev. B* **78** 195207
- [26] Larson P 2003 *Phys. Rev. B* **68** 155121
- [27] Zhang H J, Liu C X, Qi X L, Dai X, Fang Z, Zhang S C 2009 *Nature Physics* **5** 438
- [28] Xia Y, Qian D, Hsieh D, Wray L, Pal A, Lin H, Bansil A, Grauer D, Hor Y S, Cava R J, Hasan M Z 2009 *Nature Physics* **5** 398
- [29] Kong F J, Jiang G 2009 *Physica B* **404** 2340
- [30] Blaha P, Schwarz K, Sorantin P, Trickey S B 1990 *Comput. Phys. Commun.* **59** 399
- [31] Zhou J J, Gao T, Zhang C Y, Zhang Y G 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 2311 (in Chinese) [周晶晶、高 涛、张传瑜、张云光 2007 物理学报 **56** 2311]
- [32] Zhang C Y, Gao T, Zhang Y G, Zhou J J, Zhu Z H, Chen B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 4379 (in Chinese) [张传瑜、高涛、张云光、周晶晶、朱正和、陈 波 2008 物理学报 **57** 4379]
- [33] Cai T, Gao T 2008 *Solid State Communications* **146** 368
- [34] Xu B, Lü J 2010 *Chin. Phys. B* **19** 037102
- [35] Mooser E, Pearson W B 1956 *Phys. Rev. B* **101** 492
- [36] Kohler H 1976 *Phys. Status Solidi B* **74** 591
- [37] Larson P, Mahanti S D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 15660
- [38] Stoll H, Metz B, Dolg M 2002 *J. Comput. Chem.* **23** 767
- [39] Bergner A, Dolg M, Kuechle W, Stoll H, Preuss H 1993 *Mol. Phys.* **80** 1431
- [40] Kuechle W, Dolg M, Stoll H, Preuss H 1991 *Mol. Phys.* **74** 1245
- [41] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [42] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [43] Malli G L 1982 *Relativistic effects in atoms, molecules and solids* (New York: Plenum)
- [44] Pyykkö P 1982 *Proceedings of the symposium on relativistic effects in quantum chemistry* (Turku: Finland)
- [45] Balasubramanian K 1990 *Chem. Rev.* **90** 93
- [46] Schroeder B, Khler H, Landwehr G 1973 *Phys. Status Solidi B* **59** 561

First-principles study on the electronic structures of diadochic compounds $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$)^{*}

Liu Feng-Li¹⁾²⁾ Jiang Gang^{1)†} Bai Li-Na²⁾³⁾ Kong Fan-Jie¹⁾

1) (Institute of Atomic and Molecular Physics, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

2) (College of Physical Science and Technology, Heilongjiang University, Harbin 150080, China)

3) (School of Physics and Electronic Engineering, Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 7 March 2010; revised manuscript received 13 July 2010)

Abstract

Based on density functional theory with spin-orbit corrections included, the electronic structures of diadochic compounds $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) have been calculated by first-principles full-potential linearized augmented plane-wave method. The calculated results indicate that spin-orbit interaction is crucial in understanding the gap structure near the Fermi energy. $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$) are indirect-gap semiconductors, and there is a saddle point at the Γ point. The density of states near Fermi level mainly consists of p orbitals of each atom. For the chemical bonding of the various layers of atoms, the covalence bond component of $X(1)-\text{Bi}$ is stronger than that of $X(2)-\text{Bi}$ ($X = \text{Te}, \text{Se}$). With the increase of the Se mol ratio in the systems, the unit cell volume is reduced, the energy of the system is increased, and the covalence bond component of $\text{Te}(1)-\text{Bi}$, $\text{Se}(2)-\text{Bi}$, $\text{Se}(1)-\text{Bi}$ is gradually enhanced.

Keywords: diadochic compounds $\text{Bi}_2\text{Te}_{3-x}\text{Se}_x$ ($x \leq 3$), first-principles, electronic structure, spin-orbit interaction

PACS: 71.20.Nr, 71.15.Mb, 71.22.+i, 71.70.Ej

^{*} Project supported by the Research Foundation of Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 11533046).

[†] Corresponding author. E-mail: gjiang@scu.edu.cn