

# CuSe 表面修饰的第一性原理研究\*

莫秋燕<sup>1)</sup> 张颂<sup>2)</sup> 荆涛<sup>2)</sup> 张泓筠<sup>1)</sup> 李先绪<sup>3)†</sup> 吴家隐<sup>4)‡</sup>

1) (凯里学院大数据工程学院, 凯里 556011)

2) (凯里学院理学院, 凯里 556011)

3) (中国电信股份有限公司研究院, 评测中心, 广州 510630)

4) (广东邮电职业技术学院计算机学院, 广州 510630)

(2023 年 1 月 18 日收到; 2023 年 4 月 9 日收到修改稿)

单层 CuSe 属于体相为非层状的二维材料, 本质上具有金属性质, 因此不适合在电子器件中应用. 本文通过外部原子修饰的方法实现 CuSe 电子结构的改变, 采用密度泛函理论的第一性原理研究了单层 CuSe 在顶位、中心和桥位添加第二周期原子后的能带结构, 重点分析了单层 CuSe 添加 Li 和 B 原子的电子结构, 包括能带结构、态密度、差分电荷密度和晶体轨道哈密顿布居分析. 添加 Li 原子后, 从能带结构的结果来看, 三个位置都能实现 CuSe 由金属性转为半导体性, 且 Li 原子更倾向修饰在 CuSe 的六角形中心, 带隙约为 1.77 eV; 在 Cu 原子的顶部位置添加 B 原子也可以实现 CuSe 具有半导体性, 带隙约为 1.2 eV. 通过差分电荷密度和晶体轨道哈密顿布居的结果来看, B 原子用 B-Se 极性共价键结合在单层 CuSe 的顶部. 第一原理揭示了从单层 CuSe 到 CuXSe ( $X = \text{Li}, \text{B}$ ) 的金属到半导体转变的实现, 计算结果使 CuSe 在未来的电子设备中使用成为可能.

**关键词:** 单层 CuSe, 第一性原理, 电子结构**PACS:** 73.20.At, 73.22.-f, 31.15.A-**DOI:** 10.7498/aps.72.20230093

## 1 引言

2004 年 Novoselov 等<sup>[1]</sup>从石墨上成功分离出石墨烯, 二维 (2D) 材料吸引了广泛的研究. 许多理论上预测的 2D 层状材料已经通过实验实现, 包括硅<sup>[2-4]</sup>、六方氮化硼 (h-BN)<sup>[5-7]</sup>、过渡金属二酞类化合物 (TMD)<sup>[8-10]</sup> 以及 MXene<sup>[11-13]</sup> 等. 2D 层状材料典型地展示了不同的机械特性、电子特性、光学和热传导特性, 因此有望设计新型纳米器件, 特别是下一代电子和光电子应用. 之前的研究主要集中在体相本来就是层状的二维原子晶体材料, 如二硫化钼、黑磷等. 随着材料合成技术的进步, 也有少量的体相为非层状的二维材料被合成, 如硒化

铜 (CuSe). CuSe 是属于金属硫化物, 其化合物广泛用于肖特基二极管、光学滤波器、超声波导体、光电探测器、气体传感器和热电转换器<sup>[14]</sup>. Buffiere 等<sup>[15]</sup>发现金属硫属化合物半导体大多作为吸收层用于多晶薄膜太阳能电池中. Yang 等<sup>[16]</sup>使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算发现煤燃烧后的主要排放物 Hg0 可以被物理吸附在 CuSe(001) 表面上的 Cu 顶部位置, 形成 Hg-Cu 合金, 当遇到表面活性配体 (如硒单体) 时, 其转化为稳定的化学吸附硒化汞 (HgSe). Masrat 等<sup>[17]</sup>发现过渡金属掺杂剂 (Mn 和 Fe) 对 CuSe 纳米结构的形态、磁性、光学和光催化行为有显著影响, 过渡金属掺杂剂的加入导致材料的光催化活性, 将降解率从 59.4% 提高到 64.5%. 这可以用于废水处理和

\* 凯里学院校级规划课题 (批准号: 2022ZD05) 和黔东南州科技计划 (批准号: [2022]08) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: [lixianx@chinatelecom.cn](mailto:lixianx@chinatelecom.cn)‡ 通信作者. E-mail: [jiayinwu@foxmail.com](mailto:jiayinwu@foxmail.com)

室温气体传感器. 2020年, Cheng等<sup>[18]</sup>获得了一种新型的 CuSe/MoSe<sub>2</sub> 2D/2D 面对面异质结光催化剂, 它们在光催化降解和光电化学方面表现出优异的性能, 展示出金属硒化物在环境处理和氢能中的应用前景.

与体相本来就是层状的 2D 原子晶体材料相比, 体相为非层状的二维材料晶体的相关研究报道较少<sup>[19–21]</sup>. 本文研究的单层 CuSe 属于后者, 是一种新的蜂窝状石墨烯类似物. 单层 CuSe 由于本质上是具有金属性质的, 不适合在电子器件中应用, 所以要使 CuSe 在电子器件得到应用, 需要改变单层 CuSe 的电子结构, 让其具备半导体特性. 改变类石墨烯二维材料的能带结构方法有很多, 如化学掺杂<sup>[22–24]</sup>、应力变化<sup>[25–27]</sup>、控制二维材料的厚度<sup>[28,29]</sup>和原子修饰的方法<sup>[30–32]</sup>. 本文使用的是原子修饰的方法来改变 CuSe 的电子结构, 采用 DFT 的第一性原理研究了单层 CuSe 在不同的位置添加第二周期原子后的电子结构, 通过能带分析选取能改变单层 CuSe 电子结构的构型, 重点分析其能带结构、态密度、差分电荷密度及晶体轨道哈密顿布居 (crystal orbital Hamilton population, COHP) 性能, 为 CuSe 材料的制备和应用提供理论基础, 为寻找新的具有优异性能的二维原子晶体材料提供了新的可能性.

## 2 计算模型与方法

### 2.1 模型构建

在 30 Å (1 Å = 10<sup>-10</sup> m) 的真空区域内建立了单层 CuSe 的单胞, 在建立 CuXSe (X = Li, Be, B, C, N, O, F) 单层时, 充分考虑了 X 原子在单层 CuSe 上的 4 个吸附位点, 分别为单层 CuSe 中 Cu 原子的顶位和 Se 原子的顶位, 由 Cu—Se 键形成的六元环中心, 以及 Cu 原子和 Se 原子成键的桥位上方. 以添加 B 原子为例, 具体晶体结构如图 1 所示.

### 2.2 计算方法

全文采用第一性原理计算, 基于 DFT, 计算软件使用 VASP<sup>[33]</sup>, Kohn-Sham 交换关联能采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 中的 Perdew-Berke-Ernzerhof (PBE) 形式

的泛函<sup>[34]</sup>. 本文选用平面波基组的动能截止能量为 500 eV. 自洽收敛总能量小于 1×10<sup>-5</sup> eV/atom, 晶体内应力收敛标准设置为 0.03 GPa, 布里渊区倒格空间积分采用 Monkhorst-Pack 网格方案, k 点取 12×12×1. 单层 CuSe 经优化后得到的晶格常数  $a = b = 3.952$  Å, 计算结果与已有的实验值  $a = b = 3.939$  Å<sup>[35]</sup> 略有差异. 不同实验室中, CuSe 的制备条件不同, 这会导致所制备的材料存在不同的缺陷. 另外, 对晶胞的测量本身也存在误差. 这些因素都会导致所测量的晶胞其原子坐标和原子间的距离存在差异. 本文计算的晶格常数与实验值对比, 其误差在合理范围内, 能够继续开展其他性质深层次的分析计算.

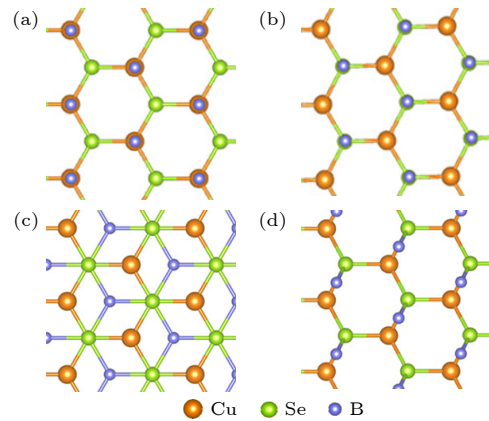


图 1 CuBSe 不同位置的晶体结构俯视图 (a) B 在 Cu 的顶位; (b) B 在 Se 的顶位; (c) B 在中心位置; (d) B 在桥位  
Fig. 1. Top view of crystal structure at different positions of CuBSe: (a) B is at the top of Cu; (b) B is at the top of Se; (c) B in the center; (d) B at bridge site.

## 3 结果与讨论

### 3.1 形成能分析

计算 CuXSe (X = Li, Be, B, C, N, O, F) 掺杂体系的形成能  $E_f$ , 其表达式为

$$E_f = E_{\text{CuXSe}} - E_{\text{CuSe}} - E_X, \quad (1)$$

其中  $E_{\text{CuXSe}}$ ,  $E_{\text{CuSe}}$ ,  $E_X$  分别表示 X 修饰单层 CuSe 的总能量、纯 CuSe 单层的总能量和一个单独 X 原子的总能量. 如果形成能为负值, 说明材料的能量性质稳定, 即该材料不容易分解或分解过程非常缓慢; 如果形成能为正值, 则说明该材料不稳定. 从表 1 可见, CuXSe (X = Li, Be, B, C, N, O, F) 在 4 个不同位置的形成能都是负值, 表明都符合能量稳定性条件, 其中形成能最低的点为最稳定构型.

表 1 CuXSe ( $X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$ ) 体系不同位置的形成功能  
Table 1. Formation energy at different positions of CuXSe ( $X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$ ) system.

掺杂体系	不同位置的形成功能 $E_f / \text{eV}$				
	Cu原子的顶位	Se原子的顶位	中心位置	桥位	最稳定的位置
CuLiSe	-2.016	-1.747	-2.622	-2.257	中心位置
CuBeSe	-2.456	-1.979	-2.091	-2.520	桥位
CuBSe	-3.509	-3.723	-2.484	-2.121	Se原子的顶位
CuCSe	-4.291	-4.212	-2.619	-2.452	Cu原子的顶位
CuNSe	-0.860	-1.647	-1.044	-1.532	Se原子的顶位
CuOSe	-3.271	-2.977	-1.704	-2.177	Cu原子的顶位
CuFSe	-2.537	-2.737	-1.398	-2.087	Se原子的顶位

因此, 对于 CuXSe 而言, 掺杂 Li, Be, B, C, N, O, F 的最稳定构型分别为中心位置、桥位、Se 原子的顶位、Cu 原子的顶位、Se 原子的顶位、Cu 原子的顶位、Se 原子的顶位。

### 3.2 能带结构

单层 CuSe 本质为金属, 如图 2(a) 显示, 费米能级固定为 0 点, 纵轴是相对于费米能级的相对能量值. 费米能级横穿价带, 且费米能级之上 (能量约 1 eV 左右) 有 2 eV 左右的隙区. 从分波态密度 (partial density of states, PDOS) 来看, 在费米能级附近主要由 Se-p 态和 Cu-d 态贡献, 它们决定外部原子的成键构型, 如图 2(b) 所示.

由于自旋向上和自旋向下的结果差异不大, 所以以自旋向上的能带为例来分析能带结构, 其中顶部位置选取能量最低的构型. 如图 3 所示, 当添加 Li 原子时, 在不同位置均能改变 CuSe 的电子结构, 使其从原本的金属性变为半导体性, 且价带顶

和导带底均在  $\Gamma$  点, 均属于直接带隙半导体. 在顶部时, 费米能级偏向于导带底, 呈现出 n 型半导体性, 带隙为 0.71 eV; 在桥位时, 带隙为 0.7 eV, 仍然表现出 n 型半导体性; 在中间位置时, 价带顶下移至 -0.8 eV, 导带底移至 0.97 eV, 带隙为 1.77 eV, 费米能级偏向于价带顶, 呈现出 p 型半导体性. 当添加 B 原子时, 在顶部位置使 CuSe 从金属性变为半导体性, 带隙为 1.207 eV, 导带底在  $K$  点, 价带顶在  $\Gamma$  点, 属于间接带隙半导体, 且费米能级偏向于导带底, 所以仍然表现出 n 型半导体特征. 但在中心位置和桥位时, CuSe 导带向低能方向发生偏移, 价带向高能方向发生偏移, 禁带宽度变为零, 呈现出金属性. 当添加 Be 原子时, 费米能级进入导带, 表现出金属性, 当添加第二周期其他原子, 如 C/N/O/F 原子, 费米能级横穿价带, 均呈现金属性. 下面重点分析添加 Li/B 原子后使 CuSe 呈现半导体性的电子结构.

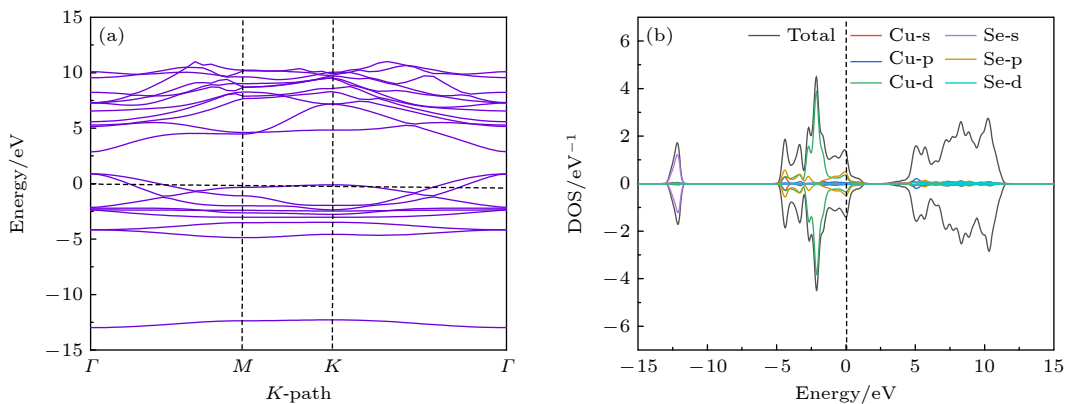


图 2 单层 CuSe 的电子结构 (a) 单层 CuSe 的能带结构; (b) 单层 CuSe 的态密度

Fig. 2. Electronic structure of monolayer CuSe: (a) Energy band structure of monolayer CuSe; (b) density of states of monolayer CuSe.

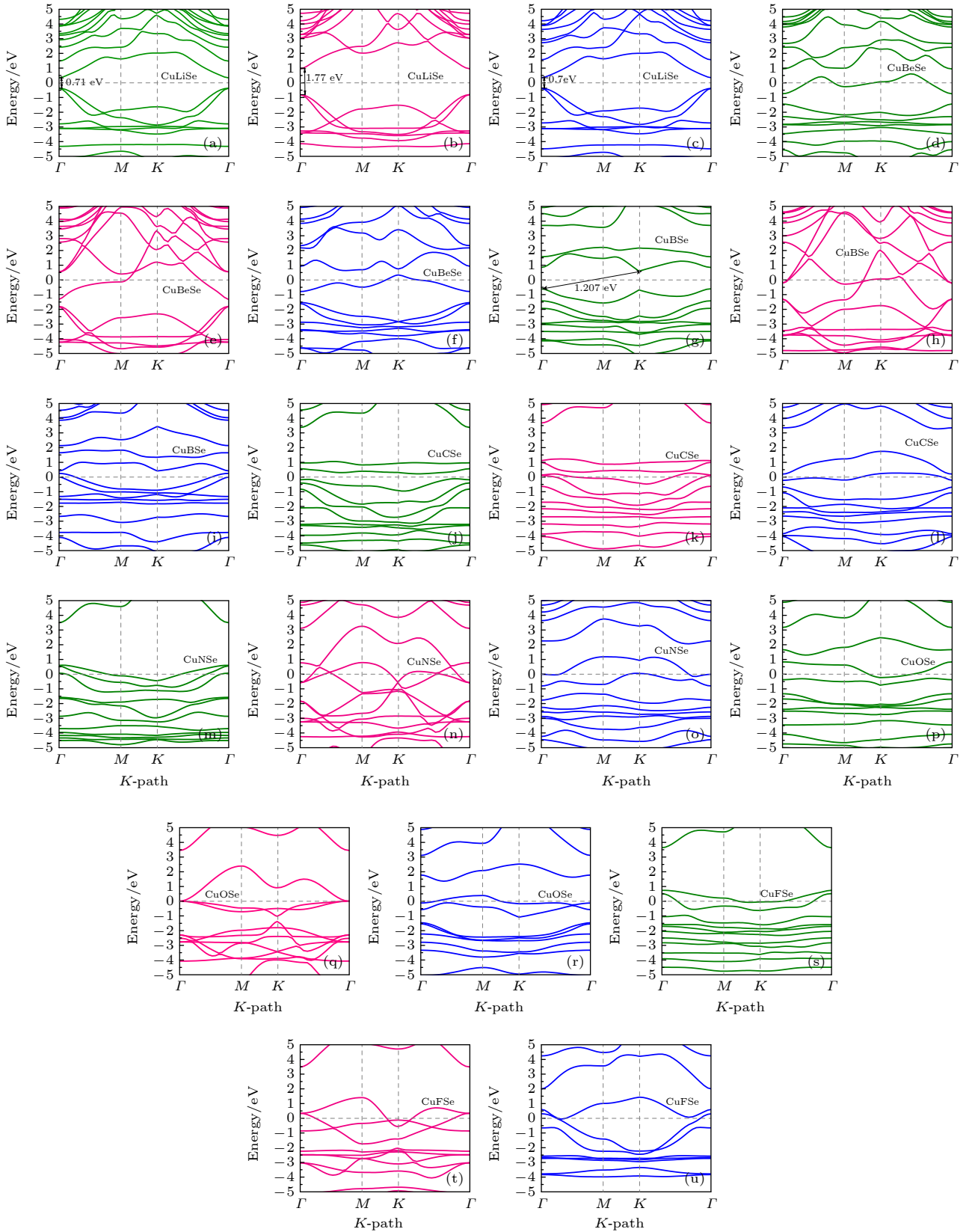


图 3 CuXSe ( $X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$ ) 的能带结构 (a)–(c), (d)–(f), (g)–(i), (j)–(l), (m)–(o), (p)–(r), (s)–(u) 依次表示 Li, Be, B, C, N, O, F 原子分别在 CuSe 的顶部位置、中心位置和桥位

Fig. 3. Energy band structure of CuXSe ( $X = \text{Li, Be, B, C, N, O, F}$ ): (a)–(c), (d)–(f), (g)–(i), (j)–(l), (m)–(o), (p)–(r), (s)–(u) Indicate the top position, center position, and bridge position of Li, Be, B, C, N, O and F atoms in CuSe in sequence.

### 3.3 态密度

图 4 为 CuSe 在 Se 原子的顶部位置添加 Li 原子的构型, 能带也可分为 3 个部分. 1)  $-13.8$  到  $-12.4$  eV 为下价带, 几乎由 Se-s 态贡献; 2) 上价带  $-5.61$ — $0.5$  eV 能量区域内出现 3 个峰, 第一个小尖峰主要由 Se-p 态和 Cu-s 态贡献, 第二个尖峰主要由 Se-p 态贡献, 第三个最大的尖峰几乎全部由 Cu-d 态贡献, 与总态密度相符, 表现出较强的局域性; 3) 费米能级附近主要由 Cu-d 态和 Se-p 态贡献, 在导带部分  $0.50$ — $2.95$  eV, 出现小尖峰, 主要由 Cu-s 态 Se-p 态贡献,  $2.95$ — $7.40$  eV 部分表现出连续性, 主要 Se-p 态和 Li-p 态贡献, 其他原子的所有态均有贡献, 累加起来构成这部分总的态密度.

图 5 为 CuSe 在 Cu—Se 键的桥位添加 Li 原子的构型, 能带也可分为 3 个部分. 1)  $-14.8$  eV 到  $-13.4$  eV 为下价带, 绝大部分由 Se-s 态贡献. 2) 上价带  $-6.9$  eV 到  $-0.2$  eV 能量区域内出现 4 个峰, 第一个小尖峰主要由 Se-p 态和 Cu-s 态贡献, 第二

个和第三个尖峰主要由 Se-p 态和 Cu-d 态贡献, 第 4 个最大的尖峰绝大部分全部由 Cu-d 态贡献, Se-p 也有少量贡献. 与总态密度相符, 上价带表现出较强的局域性. 3) 在  $0.28$ — $8.2$  eV 导带部分, 这部分基本所有原子的所有态都参与了贡献, 导带向左偏移, 半导体性增强.

图 6 为 Li 原子在中心位置的总态密度与分波态密度. 与顶部位置和桥位类似, 在下价带由 Se-s 态参与贡献, 上价带由 Se-p 态、Cu-s 态和 Cu-d 态贡献, 导带部分主要 Se-p 态和 Li-p 态贡献, 其他原子的所有态均有贡献, 但价带向左偏移, 导带向右偏移, 中间的带隙增大, 半导体性更强.

图 7 为 CuBSe 的总态密度和分态密度图. 可将总态密度分为 3 个能量区间讨论: 1)  $-14.5$  到  $-13.2$  eV 的能量区间主要由 Se-s 态贡献; 2) 价带  $-7.7$ — $0$  eV 主要由 Cu-d 态、Se-p 态和 B-s 态贡献, 其中  $-7.7$  到  $-5.9$  eV 主要由 Se-p 态和 B-s 态贡献,  $-5.9$ — $0$  eV 主要由 Cu-d 态贡献, Se-p 态和 B-s 态也有少量的贡献; 3) 对于  $0$ — $9.2$  eV 的导带区域,

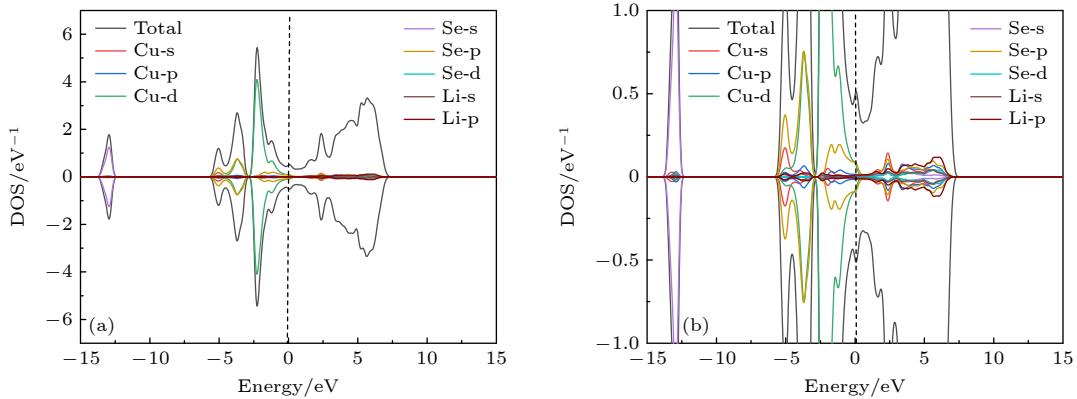


图 4 CuLiSe (Li 在 CuSe 的顶部) (a) 态密度图; (b) Fermi 能级附近放大图

Fig. 4. CuLiSe (Li at the top of CuSe): (a) Density of states diagram; (b) enlarged view near Fermi energy level.

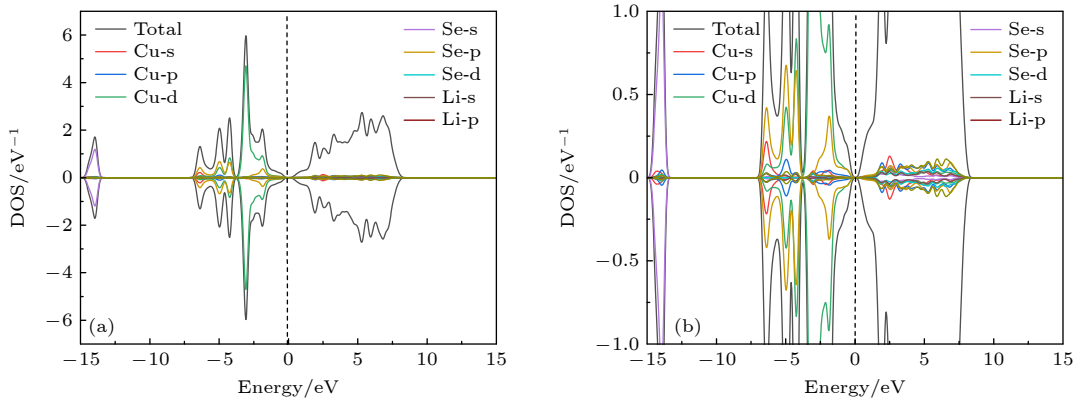


图 5 CuLiSe (Li 在 CuSe 的桥位) (a) 态密度图; (b) Fermi 能级附近放大图

Fig. 5. CuLiSe (Li bridge site in CuSe): (a) Density of states diagram; (b) enlarged view near Fermi energy level.

主要由 Se-p 态和 B-p 态贡献, 其他态也有少量贡献. 总的来说, 在深部价带, Se-s 态做主要贡献; 浅部价带由 Cu-d 态和 Se-p 态做主要贡献; 对于导带部分, B-p 态和 Se-p 态做主要贡献.

### 3.4 差分电荷密度

为了更加直观地观察 Li 和 B 原子修饰二维 CuSe 后各原子间的电荷转移情况, 分析其差分电

荷密度是必不可少的. 图 8 为差分电荷密度图及对应的结构图, 差分电荷密度图中蓝色区域代表失去电子, 红色区域表示得到电子. CuSe 的差分电荷密度 (见图 8(a)) 清楚地显示了 Cu 和 Se 原子之间的电荷积累, 而 Cu 和 Se 原子上的电荷消耗, 从而显示了共价键合特性. 另一方面, Bader 电荷分析表明,  $0.39e$  的电荷从 Cu 原子转移到 Se 原子, 显示了离子键的证据. 从图 8(b)–(d) 可以看出 Li 原

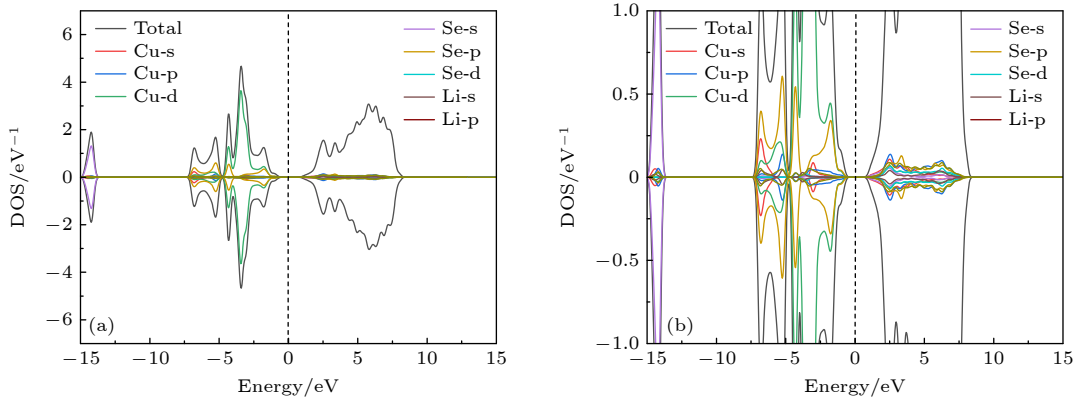


图 6 CuLiSe (Li 在 CuSe 的中心) (a) 态密度图; (b) Fermi 能级附近放大图

Fig. 6. CuLiSe (Li is in the center of CuSe): (a) Density of states diagram; (b) enlarged view near Fermi energy level.

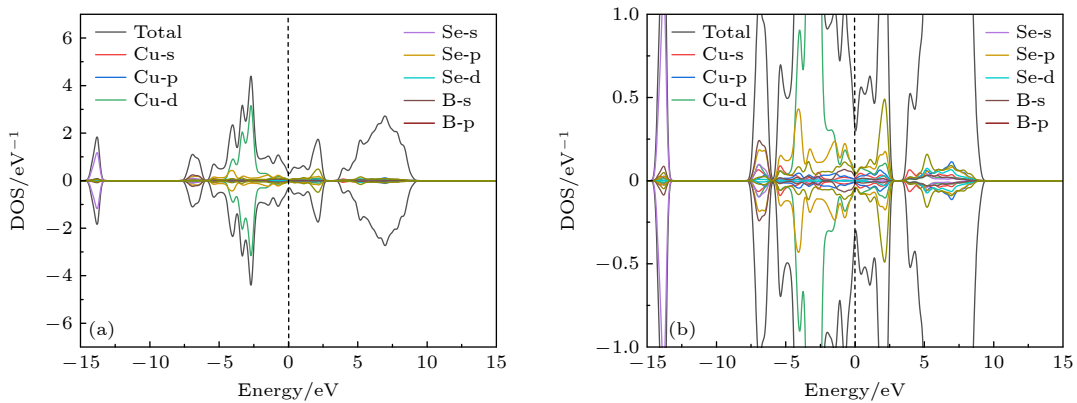


图 7 CuBSe (B 在 CuSe 的顶部) (a) 态密度图; (b) Fermi 能级附近放大图

Fig. 7. CuBSe (B at the top of CuSe): (a) Density of states diagram; (b) enlarged view near Fermi energy level.

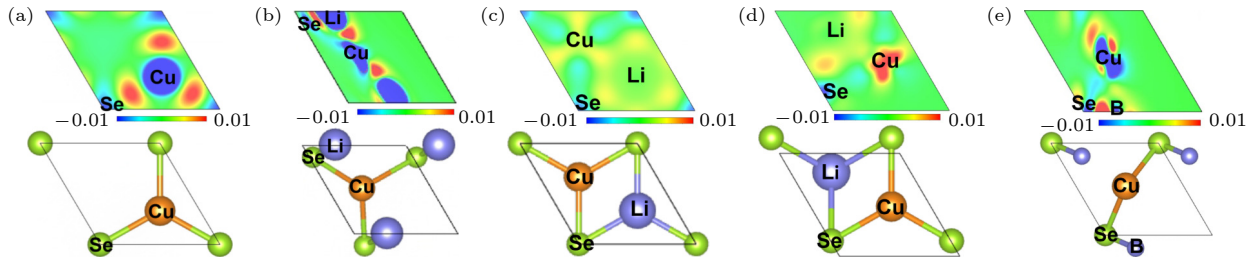


图 8 差分电荷密度图及对应的结构图 (a) CuSe; (b)–(d) CuLiSe (Li 分别在 CuSe 的顶部位置、中心位置和桥位); (e) CuBSe (B 在 CuSe 的顶部位置)

Fig. 8. Differential charge density diagram and corresponding crystal structure: (a) CuSe; (b)–(d) CuLiSe (Li at the top, center and bridge position of CuSe); (e) CuBSe (B at the top of CuSe).

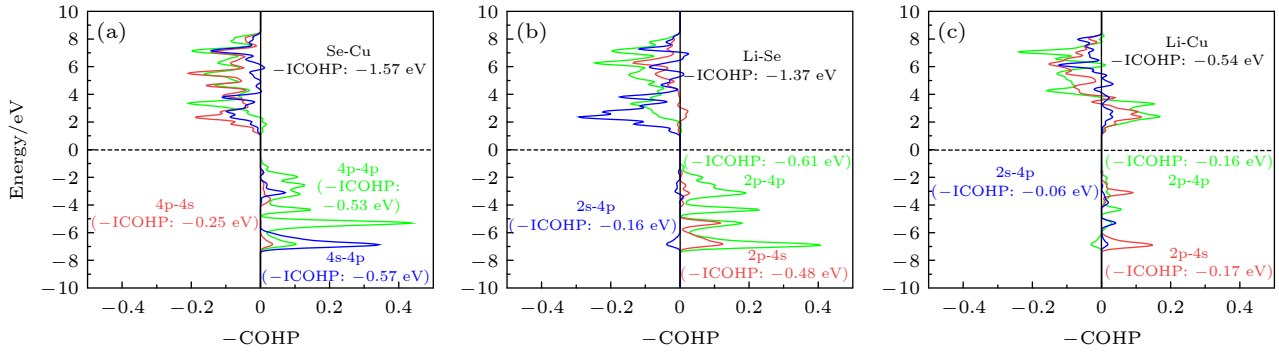


图 9 CuLiSe (Li 在 CuSe 的中心) 的 COHP 图 (a) Se-Cu; (b) Li-Se; (c) Li-Cu

Fig. 9. COHP diagram of CuLiSe (Li in the center of CuSe): (a) Se-Cu; (b) Li-Se; (c) Li-Cu.

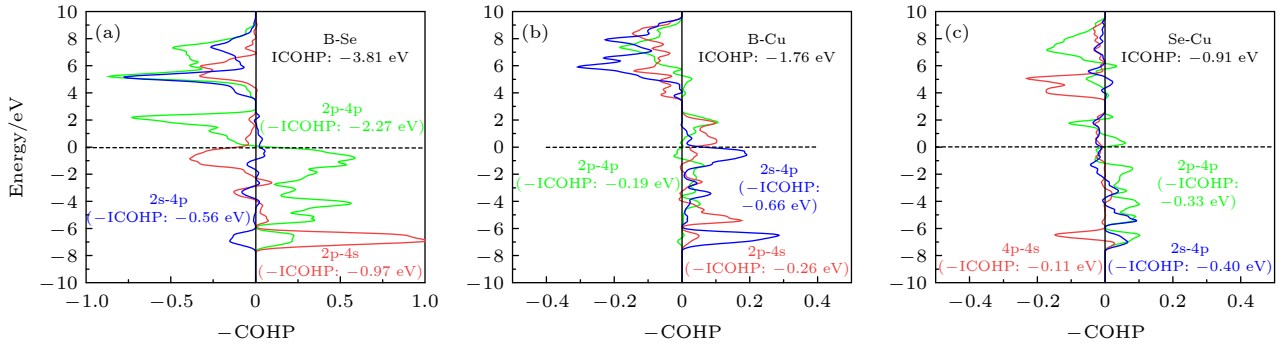


图 10 CuBSe (B 在 CuSe 的顶部) 的 COHP 图 (a) B-Se; (b) B-Cu; (c) Se-Cu

Fig. 10. COHP diagram of CuBSe (B at the top of CuSe): (a) B-Se; (b) B-Cu; (c) Se-Cu.

子失去电子, Se 原子得到电子, 电荷的聚集和消耗主要集中在 Se 原子和 Li 原子间, 也说明了它们之间强相互作用力的产生. 从图 8(e) 可以看出 B 原子失去电子, Se 原子得到电子, 大多数电子集中在 Se 和 B 原子之间, 说明 Se 和 B 原子之间形成共价键, 这说明 Se 和 B 间成键较稳定.

### 3.5 晶体轨道哈密顿布居

态密度可以反映每个能量范围内不同轨道所含态的数目, 但无法衡量成键的强弱, COHP 是在得到的态密度基础上乘以哈密顿矩阵, 得到的结果可以反映出各轨道之间成键的大小. COHP 的计算引入了能量项, 对于能量为负值的贡献是成键态, 对于能量为正值的贡献是反键态, 为了和晶体轨道重叠布居 (crystal orbital overlap population, COOP) 的计算结果看起来统一, 图 9 展示了 Li 原子在 CuSe 的中心位置各轨道的 COHP 图, 横坐标是  $-\text{COHP}$ , 即右边的峰表示成键贡献, 左边的峰表示反键的贡献, 且对费米能级以下的 COHP 积分, 得到 ICOHP 定量的衡量原子之间的键强度. 可以看出, Se-Cu 之间稳定性更好, ICOHP 为

$-1.57$  eV, 其次是 Li-Se 之间的 ICOHP 为  $-1.37$  eV, Li-Cu 原子之间的 ICOHP 为  $-0.54$  eV. 从图 9(a) 和图 9(b) 可以看出 Li 原子和 Se 原子、Se 原子和 Cu 原子之间的分轨道相互作用, 大部分轨道之间的 ICOHP 在  $-0.5$  eV 左右. 图 10 给出了 B 原子在 CuSe 顶部位置的 COHP 图, 可以看出 B-Se 原子间的 ICOHP 为  $-3.81$  eV, B-Cu 原子间的 ICOHP 为  $-1.76$  eV, Se-Cu 原子间的 ICOHP 为  $-0.91$  eV, 说明添加 B ( $2s^2 2p^1$ ) 原子后 B 和 Se ( $4s^2 4p^4$ ) 原子间结合更稳定, 其中 B 原子的 2p 轨道与 Se 原子的 4p 轨道之间的 ICOHP 为  $-2.27$  eV, B 原子的 2p 轨道和 Se 原子的 4s 轨道之间的 ICOHP 为  $-0.97$  eV, B 原子的 2s 轨道和 Se 原子的 4p 轨道之间的 ICOHP 为  $-0.25$  eV, 说明 B-Se 之间的 2p-4p 轨道是原子间稳定性的主要来源.

## 4 结论

采用第一性原理研究了在单层 CuSe 的顶部、中心和桥位三个不同位置分别添加 Li 和 B 原子的电子结构, 包括能带结构、态密度、差分电荷密度

和 COHP 性质. 计算结果表明: 在 CuSe 的三个位置均能实现金属性向半导体性的转变, Li 在 CuSe 顶部位置和桥位时, CuSe 转变为 n 型半导体, 且为直接带隙, 带隙约为 0.7 eV, Li 在 CuSe 的中心位置时, CuSe 半导体性增强, 变为 p 型半导体, 带隙为 1.77 eV 左右; B 添加在 CuSe 的顶部位置时带隙为 1.2 eV 左右, 此时 CuSe 变为 n 型半导体. 总之, 单层 CuSe 的能带结构通过 Li 和 B 改性从金属到半导体. 新形成的单层 CuLiSe 和 CuBSe 具有不同的原子配置和能带结构. Li 原子更倾向于吸附在 CuSe 的六边形中心, B 原子与 Se 原子以共价键的形式结合在单层 CuSe 的顶部, 其稳定性的主要贡献来源于 B-Se 原子间的 2p-4p 轨道. 本文研究结果使 CuSe 用于电子领域成为可能, 并为 CuSe 材料的制备和应用提供理论基础, 为寻找新的具有优异性能的二维原子晶体材料提供了新的可能性.

## 参考文献

- [1] 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
- [2] Zhao J J, Liu H S, Yu Z M, Quhe R, Zhou S, Wang Y Y, Liu C C, Zhong H X, Han N N, Lu J, Yao Y G, Wu K H 2016 *Prog. Mater. Sci.* **83** 24
- [3] Lang J L, Ding B, Zhang S, Su H X, Ge B H, Qi L H, Gao H J, Li X Y, Li Q Y, Wu H 2017 *Adv. Mater.* **29** 1701777
- [4] Feng B J, Ding Z J, Meng S, Yao Y G, He X Y, Cheng P, Chen L, Wu K H 2012 *Nano Lett.* **12** 3507
- [5] Liao Y L, Chen Z F, Connell J W, Fay C C, Park C, Kim J W, Lin Y 2014 *Adv. Funct. Mater.* **24** 4497
- [6] Zeng H B, Zhi C Y, Zhang Z H, Wei X L, Wang X B, Guo W L, Bando Y, Golberg D 2010 *Nano Lett.* **10** 5049
- [7] Kumar R, Sahoo S, Joanni E, Singh R K, Yadav R M, Verma R K, Singh D P, Tan W K, Pino A P, Moshkalev S A, Matsuda A 2019 *Nano Res.* **12** 2655
- [8] Splendiani A, Sun L, Zhang Y B, Li T S, Kim J, Chim C Y, Galli G, Wang F 2010 *Nano Lett.* **10** 1271
- [9] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [10] Chhowalla M, Liu Z F, Zhang H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2584
- [11] Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2011 *Adv. Mater.* **23** 4248
- [12] Naguib M, Mashtalir O, Carle J, Presser V, Lu J, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum M W 2012 *Acs Nano* **6** 1322
- [13] Zhan X X, Si C, Zhou J, Sun Z M 2020 *Nano. Horiz.* **5** 235
- [14] Aydm Z Y, Abaci S 2017 *Solid State Sci.* **74** 74
- [15] Buffiere M, Dhawale D S, EI-Mellouhi F 2019 *Energy Technol.* **7** 1900819
- [16] Yang Z Q, Wang S C, Li H L, Yang J P, Zhao J X, Qu W Q, Shih K 2020 *Ind. End. Chem. Res.* **59** 13603
- [17] Masrat S, Poolla R, Dipak P, Zaman M B 2021 *Surf. Interfaces* **23** 100973
- [18] Cheng Y S, Zhang J, Xiong X S, Chen C, Zeng J H, Kong Z, Wang H B, Xi J H, Yuan Y J, Ji Z G 2021 *J. Alloy. Compd.* **870** 159540
- [19] Weng J H, Gao S P 2019 *Rsc. Adv.* **9** 32984
- [20] Weng J H, Gao S P 2021 *J. Phys. Chem. Solids* **148** 109738
- [21] Yang G, Xu W X, Gao S P 2021 *Comput. Mater. Sci.* **198** 110696
- [22] Ruffieux P, Wang S Y, Yang B, Sanchez-Sanchez C, Liu J, Dienel T, Talirz L, Shinde P, Pignedoli C A, Passerone D, Dumslaff T, Feng X L, Mullen K, Fasel R 2016 *Nature* **531** 489
- [23] Nakanishi T, Ando T 2015 *Phys. Rev. B* **91** 155420
- [24] Chamlagain B, Withanage S S, Johnston A C, Khondaker S I 2020 *Sci. Rep.* **10** 12970
- [25] Cao T, Li Z L, Louie S G 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 236602
- [26] Kang M G, Kim B, Ryu S H, Jung S W, Kim J, Moreschini L, Jozwiak C, Rotenberg E, Bostwick A, Kim K S 2017 *Nano Lett.* **17** 1610
- [27] Dai Z H, Liu L Q, Zhang Z 2019 *Adv. Mater.* **31** 1805417
- [28] Cui X, Lee G H, Kim Y D, Arefe G, Huang P Y, Lee C H, Chenet D A, Zhang X, Wang L, Ye F, Pizzocchero F, Jessen B S, Watanabe K, Taniguchi T, Muller D A, Low T, Kim P, Hone J 2015 *Nat. Nanotech.* **10** 534
- [29] Ju L, Shi Z W, Nair N, Lü Y C, Jin C H, Jr J V, Ojeda-Aristizabal C, Bechtel H A, Martin M C, Zettl A, Analytis J and Wang F 2015 *Nature* **520** 650
- [30] Lebegue S, Klintonberg M, Eriksson O, Katsnelson M I 2009 *Phys. Rev. B* **79** 245117
- [31] Yang J H, Song S R, Du S X, Gao H J, Yakobson B I 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4594
- [32] Wang Q C, Lei Y P, Wang Y C, Liu Y, Song C Y, Zeng J, Song Y H, Duan X D, Wang D S, Li Y D 2020 *Energy Environ. Sci.* **13** 1593
- [33] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Wu X J, Huang X, Liu J Q, Li H, Yang J, Li B, Huang W, Zhang H 2014 *Angew. Chem.* **126** 5183

# First-principles study of surface modification of CuSe\*

Mo Qiu-Yan<sup>1)</sup> Zhang Song<sup>2)</sup> Jing Tao<sup>2)</sup> Zhang Hong-Yun<sup>1)</sup>Li Xian-Xu<sup>3)†</sup> Wu Jia-Yin<sup>4)‡</sup><sup>1)</sup> (*Big Data Engineering College, Kaili University, Kaili 556011, China*)<sup>2)</sup> (*School of Science, Kaili University, Kaili 556011, China*)<sup>3)</sup> (*Test Center, Research Institute of China Telecom Corporation, Guangzhou 510630, China*)<sup>4)</sup> (*School of Computer, Guangdong Vocational College of Post and Telecom, Guangzhou 510630, China*)

( Received 18 January 2023; revised manuscript received 9 April 2023 )

## Abstract

Original bulk phases of two-dimensional atomic crystal materials are layered. However, a few relevant researches show that some of two-dimensional material crystals have non-layered bulk phases. In this work we investigate monolayer CuSe which is non-layered, belonging in a new kind of honeycomb graphene analogue. Monolayer CuSe is not suitable for application in electronic devices because of its metallic nature. In order to find new two-dimensional atomic crystal materials with excellent performance suitable for application in electronic devices, we change CuSe from metal to semiconductor through external atom modification. The first principles study of density functional theory is conducted to ascertain the energy band structure of monolayer CuSe after second periodic atoms have been added to the top, center and bridge sites. The characteristics of monolayer CuSe with addition of Li or B atoms are studied, including energy band structure, the density of states, differential charge density, and crystal orbital Hamiltonian population. The results show that after adding Li atoms to CuSe, the CuSe transforms from metallic to semiconductive property at all three positions, and Li atom is more easily to be modified in the hexagonal center of CuSe, with band gap being about 1.77 eV, the Fermi level biased towards the top of the valence band. The CuSe with addition of Li atoms exhibits a p-type semiconductor property, so it is a direct bandgap semiconductor. Adding B atom to the top of Cu atom can also make CuSe semiconductive, with a band gap of about 1.2 eV, the conduction band minimum at the  $K$  point, and the valence band maximum at the  $\Gamma$  point. The CuSe with addition of B atoms belongs in an indirect band gap semiconductor, and the Fermi energy level is biased towards the conduction band minimum, exhibiting the characteristics of an n-type semiconductor. According to the results of differential charge density and crystal orbital Hamiltonian population, the B atom is bound to the top of the monolayer CuSe with the B-Se polar covalent bond. The first principle study reveals the realization of metal-to-semiconductor transition from monolayer CuSe to CuXSe ( $X = \text{Li, B}$ ), and the calculation results also show that CuSe with addition of Li atoms or B atoms is likely to be used in future electronic devices.

**Keywords:** monolayer CuSe, first-principles calculations, electronic structure**PACS:** 73.20.At, 73.22.-f, 31.15.A-**DOI:** 10.7498/aps.72.20230093

\* Project supported by School-level Planning Project of KaiLi School, China (Grant No. 2022ZD05) and the Qiandongnan Prefecture Science and Technology Plan Project, China (Grant No. [2022]08).

† Corresponding author. E-mail: [lixianx@chinatelecom.cn](mailto:lixianx@chinatelecom.cn)‡ Corresponding author. E-mail: [jiayinwu@foxmail.com](mailto:jiayinwu@foxmail.com)



## CuSe表面修饰的第一性原理研究

莫秋燕 张颂 荆涛 张泓筠 李先绪 吴家隐

### First-principles study of surface modification of CuSe

Mo Qiu-Yan Zhang Song Jing Tao Zhang Hong-Yun Li Xian-Xu Wu Jia-Yin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 127301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230093

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230093>

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

#### 单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

#### 一维carbyne链原子键性质应变调控的第一性原理研究

First-principles study of atomic bond nature of one-dimensional carbyne chain under different strains

物理学报. 2020, 69(24): 246802 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20201231>

#### 铁原子吸附联苯烯单层电子结构的第一性原理

First-principles study of Fe atom adsorbed biphenylene monolayer

物理学报. 2022, 71(3): 036801 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211631>

#### 第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO<sub>2</sub>正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>

#### 铁镁共掺钽酸锂晶体的第一性原理研究

First-principles study of Fe:Mg:LiTaO<sub>3</sub> crystals

物理学报. 2019, 68(20): 204205 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190575>

#### Co<sub>2</sub>-基Heusler合金Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)的结构、电子结构及热电特性的第一性原理研究

First-principles study of structure, electronic structure and thermoelectric properties for Co<sub>2</sub>-based Heusler alloys Co<sub>2</sub>FeAl<sub>1-x</sub>Si<sub>x</sub> (x = 0.25, x = 0.5, x = 0.75)

物理学报. 2019, 68(4): 046101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181641>