

# 节线半金属 $\text{AlB}_2$ 水环境下发生吸附后 拓扑表面态变化\*

朱庞栋 王长昊<sup>†</sup> 王如志

(北京工业大学材料科学与工程学院, 新能源材料与技术研究所, 新型功能材料教育部重点实验室, 北京 100124)

(2024 年 3 月 21 日收到; 2024 年 4 月 10 日收到修改稿)

拓扑半金属, 作为一种独特的拓扑电子态, 近年来因其固有的拓扑特性和潜在的器件应用而备受研究关注. 体-边界对应是拓扑半金属的一个关键特征, 这意味着如果在体相中存在非平庸的能带拓扑, 那么在表面会存在受拓扑保护导电状态, 即拓扑表面态 (topological surface state, TSS). 这一特征使其在电催化研究领域备受关注. 本文采用第一性原理计算手段研究了  $\text{AlB}_2$  材料的拓扑性质, 并构建 (010) 表面 Al 端面和 B 端面平板模型, 计算得到了 TSS 的位置. 研究了  $\text{AlB}_2$  表面吸附特性, 发现 Al 端面氢吸附吉布斯自由能 ( $\Delta G_{\text{H}^*}$ ) 仅为  $-0.031$  eV, 相较于商业电催化析氢 (hydrogen evolution reaction, HER) 催化剂 Pt 的  $-0.08$  eV 更接近于 0, 展现出了优异的 HER 性能. 观察了  $\text{AlB}_2$  表面吸附 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  后 TSS 的变化, 发现当 H 吸附时 TSS 变化最显著, 其次是 OH 吸附,  $\text{H}_2\text{O}$  因其电中性和弱的表面吸附对 TSS 的影响很微弱. 并且在吸附前后, 由于受拓扑保护 TSS 依旧存在, 仅是能量发生了改变, 证实了其在环境中的稳定性. 本工作研究结果为不同吸附物对  $\text{AlB}_2$  的 TSS 的影响提供了系统的认识, 为今后相关领域的理论和实验研究铺平了道路, 也为拓扑材料的实际应用提供了理论支撑.

**关键词:** 拓扑半金属, 拓扑表面态, 表面吸附

**PACS:** 71.55.Ak, 73.20.At, 68.43.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240404

## 1 引言

拓扑材料, 包括拓扑绝缘体 (topological insulator, TI)<sup>[1]</sup>、拓扑超导体 (topological superconductor, TSC)<sup>[2]</sup> 和拓扑半金属 (topological semimetal, TSM)<sup>[3]</sup>, 近年来引起了极大的研究热潮. 拓扑材料的研究从有能隙的 TI 和 TSC 开始, 然后扩展到在费米能级 (Fermi level,  $E_F$ ) 周围具有拓扑非平庸能带交叉点的无能隙的 TSM. TSM 可以大致分为具有相反手性的双重简并外尔点的外尔半金属 (Weyl semimetal, WSM)<sup>[4]</sup>、具有四重简并狄拉克点的狄拉克半金属 (Dirac semimetal, DSM)<sup>[5]</sup>

和在第一布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 内具有连续节点的节线半金属 (nodal line semimetal, NLSM)<sup>[6]</sup>. 这些材料均拥有一个奇异的特性, 即体-边界对应. 这代表着如果材料体相拥有非平庸的能带拓扑, 那么在边缘会出现 TSS, 如 TI 表面狄拉克锥表面态<sup>[7]</sup>, TSC 的马约拉纳零能模 (Majorana zero mode, MZM)<sup>[8]</sup>, WSM/DSM 表面的费米弧/费米环<sup>[9,10]</sup>, 以及 NLSM 节线间的鼓膜状 TSS<sup>[11]</sup>.

虽然拓扑半金属具有许多引人入胜的理论预测和独特的物理性质, 但在实际应用方面确实存在一些挑战. 近年来, 人们对研究拓扑材料在能量转换、存储, 以及器件中的潜在应用越来越感兴趣, 而这也与电化学过程中的表面吸附密切相关<sup>[12-15]</sup>.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11804012) 和北京工业大学城市碳中和科技创新基金 (批准号: 048000514123695) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: wangch33@bjut.edu.cn

对拓扑材料表面反应的研究始于三维 TI 材料  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ , 通过在其表面覆盖一层金原子, 探讨对一氧化碳分子的吸附<sup>[16]</sup>. 该工作提出  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  材料中的 TSS 狄拉克锥能带作为有效的“电子浴”可以调制 Au 对 CO 的吸附能, 使得 Au 具有更强的 CO 氧化催化能力. 随后, 在  $\text{Bi}_2\text{Se}_3$  表面覆盖单层 ZnSe (1-ML ZnSe/ $\text{Bi}_2\text{Se}_3$ ), 发现在 ZnSe 表面具有良好的 HER 性能, 即表面氢吸附吉布斯自由能  $\Delta G_{\text{H}^*}$  接近 0 eV, 并且在吸附 H 原子后狄拉克锥结构的位置发生了变化, 说明拓扑表面态参与了催化过程<sup>[17]</sup>. 近几年, 更多的 TI 材料被人们发现具有较好的 HER 性能, 如  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ <sup>[18,19]</sup>,  $\text{Li}_2\text{Pt}$ <sup>[20]</sup> 等.

然而, 在 TI 参与的催化过程中, 由于其体相的低电导率会增加电荷转移电阻、降低电荷-空穴分离效率, 从而不利于催化动力学<sup>[12]</sup>. TSM 因其较高的化学稳定性和电导率而受到越来越多的关注. 最早 WSM 家族 ( $\text{NbP}$ ,  $\text{TaP}$ ,  $\text{NbAs}$ ,  $\text{TaAs}$ ) 被发现是良好的 HER 光催化剂, 并且将其具有高催化活性归因于稳健的 TSS 的存在和室温下高的载流子迁移率<sup>[21]</sup>. 之后混合 WSM  $\text{NiSi}$  的提出验证了这一说法, 其表面态费米弧穿过了整个布里渊区, 使表面上的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  仅为 0.077 eV, 显著低于  $\text{NbP}$  族外尔半金属<sup>[22]</sup>. 另外, DSM  $\text{VAl}_3$  也被发现是良好的 HER 电催化剂<sup>[23]</sup>. 相较于上述的节点半金属, NLSM 往往具有更大的表面态密度, 所以也被期望在表面吸附性能上有更加优异的表现. 2018 年, Li 等<sup>[24]</sup> 首次提出采用具有稳定拓扑非平庸鼓膜状表面态的节线半金属作为 HER 催化的平台, 并预测了  $\text{TiSi}$  型拓扑节线半金属家族, 发现具有 TSS 表面的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  几乎为 0. 之后, Jovic 等<sup>[25]</sup> 发现  $\text{RuO}_2$  节线半金属存在 TSS 的表面具有氧化 CO 和  $\text{H}_2$  的能力, 表现出了良好的 CO 氧化和 OER 催化活性. 一些二维 NLSM 也表现出了优异的表面反应特性, 如  $\text{Cu}_2\text{C}_2\text{N}_4$  片状材料的边缘对 HER 催化具有相对活性,  $\Delta G_{\text{H}^*}$  低至 0.10 eV<sup>[26]</sup>;  $\text{Cu}_2\text{Si}$  由于 TSS 的存在显示出了较好的电化学 NO 还原反应 (nitric oxide reduction reaction, NORR)<sup>[27]</sup> 以及二氧化碳还原反应 (carbon dioxide reduction reaction, CO<sub>2</sub>RR)<sup>[28]</sup> 特性;  $\text{SrPd}$  与  $\text{BaPd}$  边缘的 Pd 活性位点与 H 之间的相互作用减弱, 优化了对 H 吸附的结合强度, 产生了优良的 HER 催化效率<sup>[29]</sup>. 最近, Zhang 等<sup>[30]</sup> 以金属二硼化物  $\text{MB}_2$  ( $M = \text{Ti}, \text{Sc}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}, \text{Ta}$  和  $\text{Y}$ ) 节网半金属作为研究对

象, 发现其 HER 催化活性参量  $\Delta G_{\text{H}^*}$  和费米能级处 TSS 密度展现出较好的线性关系, 提出 TSS 密度可以作为拓扑催化中的通用描述符.

综上所述, 目前已有一些 TSM 被发现具有优异的催化特性, 但还未有研究系统地探讨过 TSM 表面发生吸附后吸附物对 TSS 的影响, 电催化反应通常是在水溶液环境下进行的, 探讨 H, OH,  $\text{H}_2\text{O}$  吸附对表面态的影响是很有必要的. 所以, 本文选择  $\text{AlB}_2$  TSM, 采用第一性原理计算手段验证了材料的拓扑性质. 构建了  $\text{AlB}_2$  材料不同端面的表面模型, 观察 TSS 位置和形态. 随后, 计算  $\text{AlB}_2$  材料表面吸附性能, 寻找具有良好催化性能的端面, 并系统地研究了水溶液中 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  在材料表面发生吸附后拓扑表面态的变化. 对拓扑表面态在吸附后产生的各种变化进行了总结, 观察其在水溶液环境下的稳定性, 为 TSM 在实际情况下的应用提供理论支撑.

## 2 计算方法

本文的第一性原理计算使用维也纳从头算模拟软件包 (Vienna *ab-initio* simulation package, VASP) 进行, 计算过程中采用全电子投影缀加波赝势方法, 使用广义梯度近似中的 PBE (periodic boundary embedding) 函数作为交换关联泛函描述各个电子间的相互作用. 体相材料结构优化时采用以  $\Gamma$  为中心的  $12 \times 12 \times 8$  的  $k$  点网格, 平面波截断能为 500 eV, 能量收敛标准和力收敛标准分别为  $10^{-5}$  eV 和 0.01 eV/Å. 使用优化后的体相材料模型构建平板模型, 平板结构优化采用以  $\Gamma$  为中心的  $8 \times 8 \times 1$  的  $k$  点网格, 平面波截断能为 300 eV, 计算的能量收敛标准和力收敛标准分别为  $10^{-3}$  eV 和 0.01 eV/Å. 使用 VASP+WANNIER90 基于由 Al 原子和 B 原子的 s, p 轨道构建的最大局域化瓦尼尔函数来建立紧束缚 (tight-binding, TB) 模型, 之后采用 WANNIERTOOLS 工具包来计算材料节点分布和贝里相位.

采用如下公式计算表面吸附 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  吉布斯自由能:

$$\Delta G_{\text{H}^*} = \Delta E_{\text{H}^*} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S, \quad (1)$$

$$\Delta E_{\text{H}^*} = \frac{1}{n} \left( E_{\text{slab}+\text{H}} - E_{\text{slab}} - \frac{n}{2} E_{\text{H}_2} \right), \quad (2)$$

$$\Delta G_{\text{OH}^*} = \Delta E_{\text{OH}^*} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S, \quad (3)$$

$$\Delta E_{\text{OH}^*} = E_{\text{slab}+\text{OH}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{1}{2}E_{\text{H}_2}, \quad (4)$$

$$\Delta G_{\text{H}_2\text{O}^*} = \Delta E_{\text{H}_2\text{O}^*} + \Delta E_{\text{ZPE}} - T\Delta S, \quad (5)$$

$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}^*} = E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}} - E_{\text{slab}} - E_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (6)$$

式中,  $\Delta G_{\text{H}^*, \text{OH}^*, \text{H}_2\text{O}^*}$  分别为 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附吉布斯自由能;  $\Delta E_{\text{H}^*, \text{OH}^*, \text{H}_2\text{O}^*}$  分别为 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸附能;  $\Delta E_{\text{ZPE}}$  为气态与吸附态之间的零点能的差值;  $E_{\text{slab}}$  为平板模型能量;  $E_{\text{slab}+\text{H}}$ ,  $E_{\text{slab}+\text{OH}}$  和  $E_{\text{slab}+\text{H}_2\text{O}}$  分别为平板模型单侧吸附 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  后的能量;  $E_{\text{H}_2}$  和  $E_{\text{H}_2\text{O}}$  分别为氢气分子和水分子能量;  $T$  为温度;  $\Delta S$  为熵的变化. 本文吉布斯自由能计算温度选择 300 K.

### 3 $\text{AlB}_2$ 体相拓扑性质

首先, 研究了  $\text{AlB}_2$  体相材料的能带结构和拓扑性质.  $\text{AlB}_2$  具有中心对称性, 空间群为  $P6/mmm$  (191), 为层状结构, 由紧密排列的三角形金属 Al 层和类似石墨烯的原始蜂窝晶格状硼原子层交替堆积组成, 如图 1(a) 所示. 采用上述计算方法对  $\text{AlB}_2$  体相材料经过结构优化后, 得到其晶格常数  $a = b = 3.008 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.292 \text{ \AA}$ , 实验测得  $\text{AlB}_2$  晶格常数为  $a = b = 3.006 \text{ \AA}$  和  $c = 3.254 \text{ \AA}$ <sup>[31]</sup>, 我们的计算结果与实验数据的差距在可接受的误差范围之内, 可以进行接下来拓扑性质和吸附性能的研究.  $\text{AlB}_2$  体相 BZ 和 (010) 平面的投影表面 BZ 如图 1(b) 所示.

随后, 对  $\text{AlB}_2$  材料的电子能带结构进行计算. Al, B 元素弱的自旋-轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 对其能带结构影响很小, 所以之后的计算我们都忽略 SOC. 图 2(a) 显示了  $\text{AlB}_2$  的能带结构, 以及各元素轨道投影 (红色为 Al 原子轨道权重, 蓝色为硼原子轨道权重). 计算结果显示, 费米能级附近能带多由硼原子轨道提供, 并且在  $K/H$  高对称点处存在能带线性交叉形成的狄拉克锥. 观察  $K-H$  高对称路径上的能带结构, 可以看出  $K$  点处的能带线性交叉保持其简并度沿着  $K-H$  路径跨过费米面延伸至  $H$  处, 狄拉克能带由未占据态转变为占据态. 本文能带结构计算结果与其他理论计算结果<sup>[32]</sup> 相符.

为了进一步观察这些节点的空间分布, 采用

WANNIER90 软件构造 TB 模型, 绘制的 TB 能带与采用 VASP 绘制的能带图在费米能级处高度吻合 (见补充材料图 S1 (online)). 通过 WANNIERTOOLS 工具包, 采用上述 TB 模型计算了  $\text{AlB}_2$  费米面附近能带交叉点的分布图 (见补充材料图 S2 (online)), 并绘制了 BZ 中节线示意图, 如图 2(b) 所示. 可以看出狄拉克节点连续的分布在  $K-H$  路径上, 在 BZ 的边界处形成了一条狄拉克节线, 证实了  $\text{AlB}_2$  为 NLSM. 为了确定  $\text{AlB}_2$  的拓扑性质, 选择了一个选择沿  $k_z = 0$  平面逆时针环绕节点线的封闭环为路径, 并计算了累积的贝里相位  $\phi_B$ , 定义为

$$\phi_B = \oint \mathbf{A}(\mathbf{k}) \cdot d\mathbf{k}, \quad (7)$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{k}) = -i \sum_{\text{occ}} \langle u_c(\mathbf{k}) | \partial \mathbf{k} | u_c(\mathbf{k}) \rangle, \quad (8)$$

其中  $\mathbf{A}(\mathbf{k})$  为贝里联络,  $|u_c(\mathbf{k})\rangle$  为布洛赫波函数, occ 为被占据能带数. 本文采用 WANNIERTOOLS 软件计算得到  $\text{AlB}_2$  的  $K$  点处环绕节点路径, 图 2(b) 的累计贝里相位为  $\pi$ , 由于其具有非平庸的贝里相位, 从而确定了材料的拓扑非平庸特性.

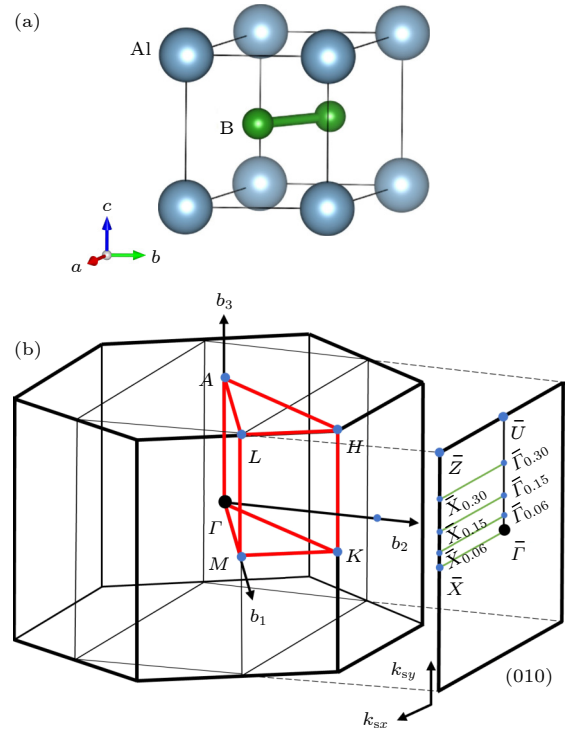


图 1 (a)  $\text{AlB}_2$  晶体结构; (b) 体相 BZ 和 (010) 表面 BZ, 绿线为不同  $k_{sy}$  值的  $\bar{X}-\bar{\Gamma}$  高对称路径

Fig. 1. (a)  $\text{AlB}_2$  crystal structure; (b) bulk BZ and (010) surface BZ, the green line is the  $\bar{X}-\bar{\Gamma}$  high symmetry path with different  $k_{sy}$  values.



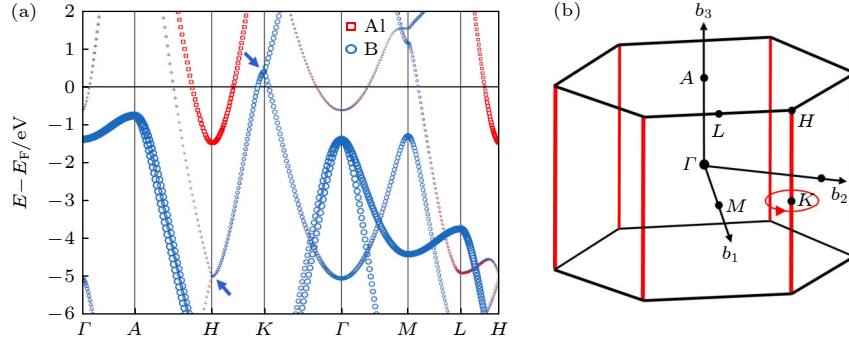


图 2 (a)  $\text{AlB}_2$  的体相材料电子能带结构; (b)  $\text{AlB}_2$  节线分布示意图, 其中  $K$  点处的红圈为贝里相位计算路径

Fig. 2. (a) Band structure of  $\text{AlB}_2$ ; (b) schematic diagram of the node line distribution of  $\text{AlB}_2$ , where the red circle at  $K$  point is the calculation path of Berry phase.

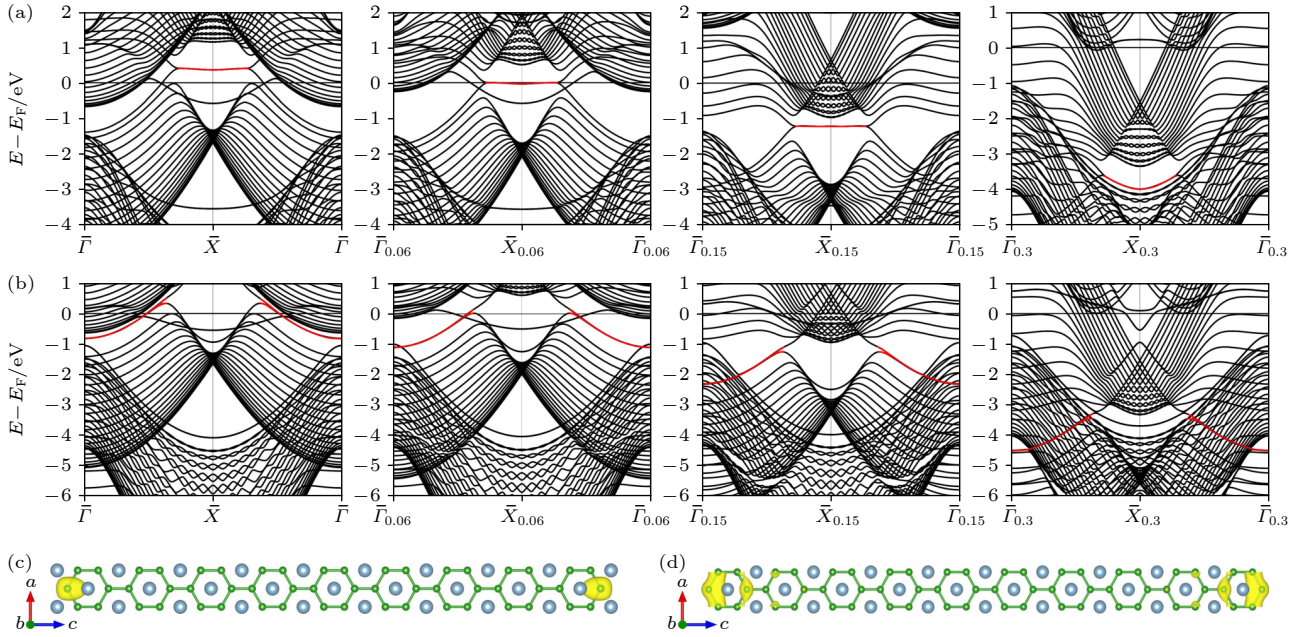


图 3  $\text{AlB}_2$  (010) 20 层平板的能带结构 (a) 表面 BZ 中  $k_{sy} = 0, 0.06, 0.15$  和  $0.3$  时, Al 端面能带结构图; (b)  $k_{sy} = 0, 0.1, 0.15$  和  $0.3$  处 B 端面能带结构图, 动量位置如图 1(b) 所示; (c) Al 端面平板模型在图 3(a) 中红色标记的能带  $\bar{X}$  高对称点处的部分电荷密度图; (d) B 端面平板模型在图 3(b) 中红色标记的能带  $\bar{\Gamma}$  高对称点处的部分电荷密度图

Fig. 3. Band structure of  $\text{AlB}_2$  (010) 20-layer slab: (a) Band structure of Al-terminated slab when  $k_{sy} = 0, 0.06, 0.15$  and  $0.3$  in surface BZ; (b) band structure of B-terminated slab at  $k_{sy} = 0, 0.1, 0.15$  and  $0.3$ , and the position of high symmetry path, as shown in Fig. 1(b); (c) partial charge density of Al-terminated slab at the high symmetry point  $\bar{X}$  of the energy band marked in red in Fig. 3(a); (d) partial charge density diagram of B-terminated slab at the high symmetry point  $\bar{\Gamma}$  of the energy band marked in red in Fig. 3(b).

## 4 $\text{AlB}_2$ 拓扑表面态

为了进一步研究  $\text{AlB}_2$  的 TSS, 分别搭建了具有 Al 端面和 B 端面的 20 层 (010) 平板模型来计算其能带结构. 因为当体相 BZ 被投影到 (010) 表面 BZ 上时, 节线位于  $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$  和  $\bar{X}-\bar{U}$  高对称路径之间, 所以在表面 BZ 不同的  $k_{sy}$  值下, 沿垂直于  $\bar{\Gamma}-\bar{Z}$  方向的路径计算平板能带结构, 观察其 TSS, 如图 3 所示. 图 3(a) 为  $\text{AlB}_2$ (010)Al 端面沿  $\bar{\Gamma}-$

$\bar{X}-\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.06}-\bar{X}_{0.06}-\bar{\Gamma}_{0.06}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.15}-\bar{X}_{0.15}-\bar{\Gamma}_{0.15}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.3}-\bar{X}_{0.3}-\bar{\Gamma}_{0.3}$  路径的能带图, 图 3(b) 给出了  $\text{AlB}_2$ (010) 表面 B 原子端面沿  $\bar{\Gamma}-\bar{X}-\bar{\Gamma}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.1}-\bar{X}_{0.1}-\bar{\Gamma}_{0.1}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.15}-\bar{X}_{0.15}-\bar{\Gamma}_{0.15}$ ,  $\bar{\Gamma}_{0.3}-\bar{X}_{0.3}-\bar{\Gamma}_{0.3}$  路径的能带图, 其动量位置如图 1(b) 所示. 从图 3(a), (b) 可以看出,  $\text{AlB}_2$  (010) 表面无论是 Al 端面还是 B 端面, TSS 连接了两个无间隙的狄拉克节点, 其为节线上节点的表面投影. 由于随着  $k_{sy}$  值的增大, 体相材料节点由未占据态跨越费米

能来到占据态, 连接两节点的 TSS 也由未占据态变为了占据态, 所以  $\text{AlB}_2(010)$  表面的 TSS 在  $k_{sy}$  方向上有较高的能量色散.

不同的是, Al 端面 TSS 出现在两节点的内侧, 并且在  $k_{sx}$  方向几乎平坦; 而 B 端面 TSS 出现在两节点的外侧, 沿  $k_{sx}$  方向有较明显的弯曲, 能量色散较大. 绘制图 3(a) 中红色标记的能带在  $\bar{X}$  高对称点处的部分电荷密度, 如图 3(c) 所示, 以及图 3(b) 中红色标记的能带在  $\bar{\Gamma}$  高对称点处的部分电荷密度, 如图 3(d) 所示. 可以看出电荷分布在表层 B 原子处, 这也证明了我们在能带图中确定的 TSS 位置是正确的.

## 5 $\text{AlB}_2$ 表面吸附

我们构建了  $\text{AlB}_2(010)$  表面 Al 端面和 B 端面平板的吸附模型, 来探究其表面吸附性能. 由于  $\text{AlB}_2$  的层状结构, 考虑的吸附位点包括顶位 top、层内桥位 bridge1、层间桥位 bridge2 和空位 hole. 为了方便对吸附后的 TSS 进行观察, 构建吸附模

型时未对表面模型进行扩胞操作, 所有的模型吸附密度均为 100%. 通过对 H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  各点位吸附模型进行结构优化, 计算吸附能, 确定了最佳吸附位点. 随后计算了吸附吉布斯自由能, 并对表面进行了 Bader 电荷分析, 结果如表 1 所列.

从表 1 可以看出, 对于  $\text{AlB}_2$  无论是 Al 端面还是 B 端面, H, OH 和  $\text{H}_2\text{O}$  的最佳吸附位点, 即吸附能最低位点均为 top 位点, 如图 4 所示, 其他位点吸附能信息见补充材料表 S1、表 S2 和表 S3 (online). 从  $\Delta G$  的计算结果可以看出, 无论是 H, OH, 还是  $\text{H}_2\text{O}$ , B 端面相较于 Al 端面有着较强的吸附作用. 这是因为由于 TSS 来源于 B 原子, B 为端面时 TSS 会直接与吸附原子产生相互作用, 使得吸附更强. 值得注意的是,  $\text{AlB}_2$  的 Al 端面由于能量色散较小的平坦 TSS 的存在, 吸附 H 的  $\Delta G_{\text{H}^*}$  仅为  $-0.031$  eV, 比目前商用的高效 HER 催化剂 Pt ( $-0.08$  eV<sup>[33]</sup>) 更接近于 0, 展示出了优异的 HER 性能. 随后的 Bader 电荷分析表明无论是  $\text{AlB}_2$  的 Al 端面还是 B 端面发生表面吸附时, 吸附物均倾向于得到电子, 材料端面倾向于失去电子.

表 1  $\text{AlB}_2(010)$  表面吸附性能参数表, 对于 Bader 电荷分析“+”表示电荷的增益, 而“-”表示电荷的损失 (单位为  $e^-$ )  
Table 1. Parameters of adsorption properties of  $\text{AlB}_2(010)$  surface. For the Bader charge analysis, “+” means the gain of the charge, while “-” means the loss of the charge (unit in  $e^-$ ).

材料	端面	吸附物	最佳位点	$\Delta G/\text{eV}$	Bader电荷分析/ $e^-$		
					吸附物	B	Al
$\text{AlB}_2$	Al	H	top	-0.031	+0.543	+0.073	-0.553
		OH	top	-0.253	+0.737	+0.002	-0.751
		$\text{H}_2\text{O}$	top	0.682	+0.368	+0.178	-0.556
	B	H	top	-1.659	+0.517	-0.174	-0.019
		OH	top	-1.815	+0.717	-0.244	-0.008
		$\text{H}_2\text{O}$	top	0.009	+0.384	-0.127	-0.001

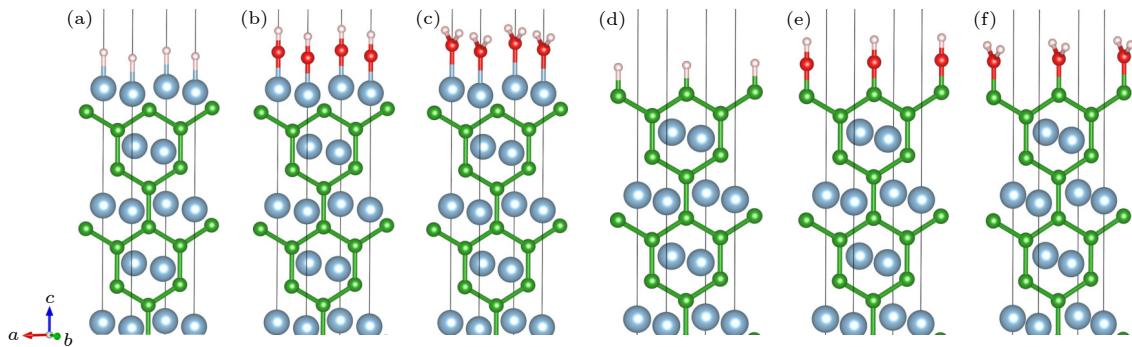


图 4  $\text{AlB}_2(010)$  表面吸附最佳位点图 (a) Al 端面 top 点位吸附 H; (b) Al 端面 top 点位吸附 OH; (c) Al 端面 top 点位吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ; (d) B 端面 top 点位吸附 H; (e) B 端面 top 点位吸附 OH; (f) B 端面 top 点位吸附  $\text{H}_2\text{O}$

Fig. 4. Optimal sites for the adsorption of  $\text{AlB}_2(010)$  surface: (a) Al-terminated slab adsorbing H on the top site; (b) Al-terminated slab adsorbing OH on the top site; (c) Al-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on the top site; (d) B-terminated slab adsorbing H on the top site; (e) B-terminated slab adsorbing OH on the top site; (f) B-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on the top site.

这证明了 TSS 的存在使得材料表面具有较高的载流子密度, 在吸附过程中为吸附物质提供电子. 并且由于 Al, B 的电负性较 H 更弱, 所以在表面发生 H 吸附时表现出 H 得到电子,  $\text{AlB}_2$  表面失去电子的现象.

考虑  $\text{AlB}_2$  材料 HER 催化反应中的潜在应用, 以及水溶液中 TSS 的稳定性, 讨论在  $\text{AlB}_2$  的 (010) 平板模型发生表面吸附后的 TSS 的变化. 图 5 为  $\text{AlB}_2$  (010) Al 端面 and B 端面平板模型单侧和双侧吸附 H 后的能带结构图. 从图 5(a) 可以看出, 当 Al 端面单侧吸附 H 后, 由于打破了平板模型的反转对称性, 拓扑表面能带简并打开, 其中一条表面能带的能量升高, 而另一个表面能带位置仍然不变; 当 Al 端面平板模型两侧同时吸附 H 后, 恢复了平板模型的反转对称性, 两条拓扑表面能带再次简并, 并且能量相对于未吸附时更高, 能量色散变大. 对于  $\text{AlB}_2$  (010) 表面 B 端面平板模型, 在未吸附时 TSS 就处于两节点外侧, 并且具有较大的能量色散. 图 5(c) 显示了 B 端面平板模型单侧吸附 H 后的表面能带结构, 因为打破了平板模型的反转对称性, 使得拓扑表面能带解简并, 一条变化到能

量更高的位置, 一条未发生变化; 而当 B 端面平板模型的两侧吸附 H 后, 平板模型的反转对称性得到恢复, 两条拓扑表面能带在两节点之外更高能量处再次简并, 如图 5(d) 所示.

接下来讨论在  $\text{AlB}_2$  平板模型中吸附 OH 后的 TSS 变化. 绘制 Al 端面 and B 端面 OH 在最佳吸附位点处的能带结构图, 如图 6 所示. 图 6(a) 为 Al 端面平板模型中单侧吸附 OH 后的表面能带结构, 由于打破了平板模型的反转对称性, 拓扑表面能带发生解简并, 所以一条表面能带的能量升高, 而另一条表面能带仍然不变. 图 6(b) 显示了在 Al 端面平板模型两侧吸附 OH 后的表面能带结构, 因为恢复了平板模型的反转对称性, 拓扑表面能带以较高的能量再次简并. 在此情况下, TSS 在吸附前后总是在两节点内侧, 这是因为 TSS 主要由表面 B 原子贡献, 而在 Al 端面上吸附 OH 并不会直接与表层 B 原子接触, 所以 TSS 产生的变化不会很剧烈. 值得注意的是, Al 端面吸附 OH TSS 的变化程度相较于 H 吸附更小. 图 6(c) 显示了 B 端面平板模型单侧吸附 OH 后的表面能带结构, 打破了平板模型的反转对称性, 使得拓扑表面能带解简并,

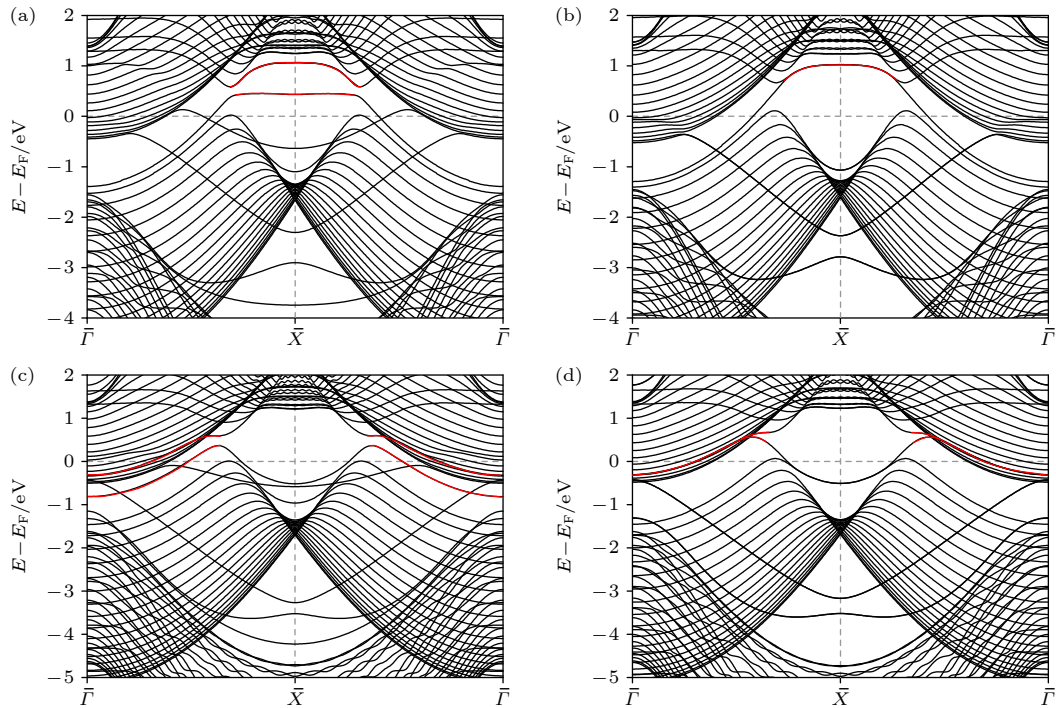


图 5  $\text{AlB}_2$  (010) 表面 TSS 吸附 H 后的变化 (a) Al 端面平板单侧吸附 H; (b) Al 端面平板两侧吸附 H; (c) B 端面平板单侧吸附 H; (d) B 端面平板两侧吸附 H; 红色标记处为两节线间的鼓膜状 TSS

Fig. 5. Changes of TSS adsorbing H of  $\text{AlB}_2$  (010) surface: (a) Al-terminated slab adsorbing H on a single side; (b) Al-terminated slab adsorbing H on both sides; (c) B-terminated slab adsorbing H on a single side; (d) B-terminated slab adsorbing H on both sides. The red line represents the drumhead-like TSS between two nodal lines.



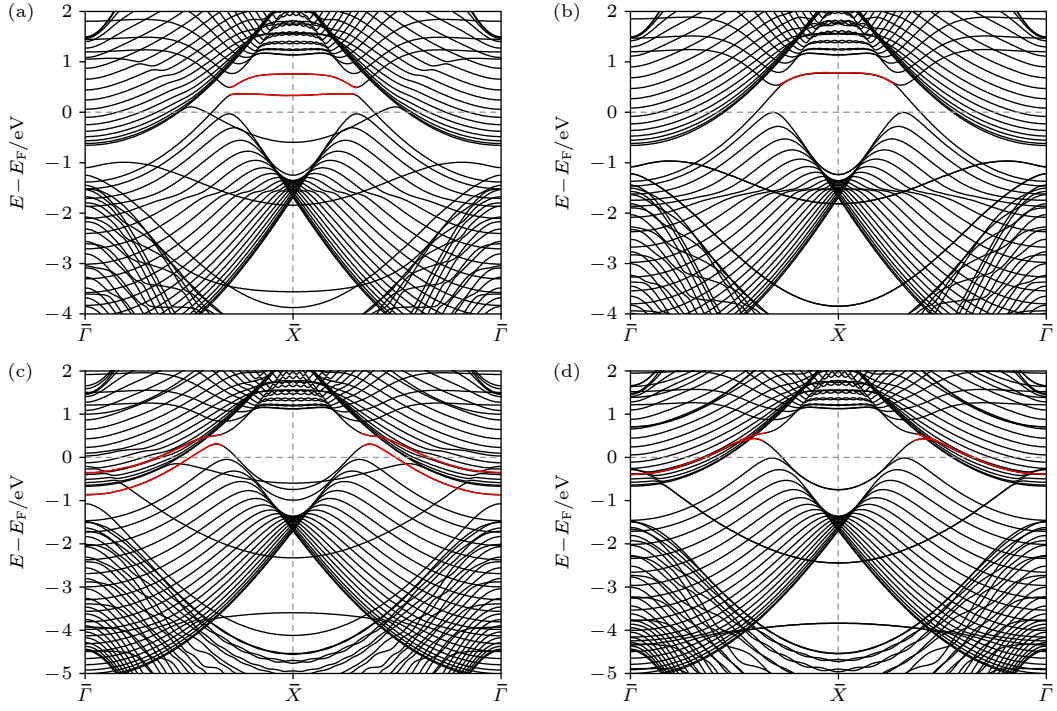


图 6  $\text{AlB}_2$  TSS 吸附 OH 后的变化 (a) Al 端面平板单侧吸附 OH; (b) Al 端面平板两侧吸附 OH; (c) B 端面单侧吸附 OH; (d) B 端面平板两侧吸附 OH; 红色标记处为两节线间的鼓膜状 TSS

Fig. 6. Changes of TSS adsorbing OH of  $\text{AlB}_2$  (010) surface: (a) Al-terminated slab adsorbing OH on a single side; (b) Al-terminated slab adsorbing OH on both sides; (c) B-terminated slab adsorbing OH on a single side; (d) B-terminated slab adsorbing OH on both sides. The red line represents the drumhead-like TSS between two nodal lines.

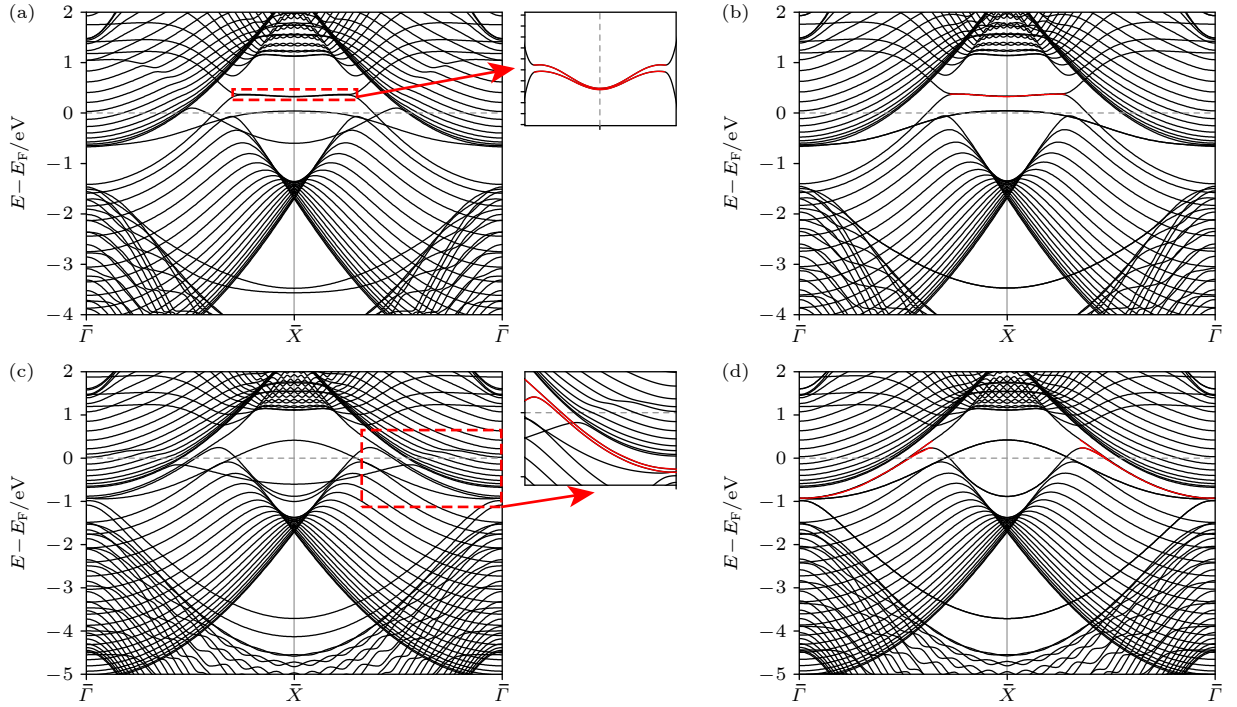


图 7  $\text{AlB}_2$  TSS 吸附  $\text{H}_2\text{O}$  后的变化 (a) Al 端面平板单侧吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ; (b) Al 端面平板两侧吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ; (c) B 端面平板单侧吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ; (d) B 端面平板两侧吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ; 红色标记处为两节线间的鼓膜状 TSS

Fig. 7. Changes of TSS adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  of  $\text{AlB}_2$  (010) surface: (a) Al-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on a single side; (b) Al-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on both sides; (c) B-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on a single side; (d) B-terminated slab adsorbing  $\text{H}_2\text{O}$  on both sides. The red line represents the drumhead-like TSS between two nodal lines.

一条能量变高, 一条仍然不变. 图 6(d) 为 B 端面平板模型两侧吸附 OH 后的表面能带结构, 恢复了平板模型的反转对称性, 拓扑表面能带在更高能量处再次简并. B 端面吸附前后 TSS 都在两节线外侧, 与 H 吸附情况类似.

最后, 讨论了在平板模型吸附 H<sub>2</sub>O 后的表面态变化. 图 7(a) 显示了 Al 端面平板模型单侧吸附 H<sub>2</sub>O 后的能带结构, 因为打破了平板模型的反转对称性, 与加入 H/OH 的情况相比, 其中一条表面能带的变化很小, 两条表面能带发生了很小的分裂. 图 7(b) 为在平板模型两侧加入 H<sub>2</sub>O 后的平板模型能带结构, 由于平板模型的反转对称性恢复, 表面能带重新简并, TSS 变化很小.

图 7(c) 为 B 端面平板模型单侧吸附 H<sub>2</sub>O 分子后的能带结构, 可以看出一条表面能带的能量略有降低. 图 7(d) 为 B 端面平板两侧吸附水后的能带结构, 因为平板模型反转对称性的恢复, 拓扑表面能带再次简并, 与未吸附时 TSS 相比变化非常小; 在 H<sub>2</sub>O 吸附的情况下, 无论是 Al 端面还是 B 端面, TSS 的变化总是很微小.

从上述讨论可以看出, 在 AlB<sub>2</sub> 表面吸附 H, OH 和 H<sub>2</sub>O 时, H 对 TSS 的影响最大, 其次是 OH, 而 H<sub>2</sub>O 由于其电中性和在材料表面弱的吸附对 TSS 的影响十分微弱. 并且无论哪一种吸附物在平板两侧发生吸附作用时, TSS 只是发生了能量上的变化, 而并未消失. 这体现了 TSS 在水溶液环境下的鲁棒性.

## 6 结论与展望

本文采用第一性原理计算方法系统地研究了拓扑半金属材料 AlB<sub>2</sub> 的拓扑性质和表面吸附特性, 确定了 BZ 边界上狄拉克节线的存在, 并通过计算证明了其拓扑非平庸性. 根据节线的位置, 确定 TSS 存在于 (010) 表面, 并构建了 AlB<sub>2</sub> 平板模型计算能带结构, 成功观察到 TSS. 相较于 B 端面, Al 端面节线间具有更加平坦鼓膜状 TSS, 能量色散较小. 随后, 通过对 AlB<sub>2</sub> 表面 H, OH 和 H<sub>2</sub>O 吸附性能的研究发现, B 端面相较于 Al 端面具有更大的吸附吉布斯自由能, 这是由于提供拓扑态的 B 原子直接与吸附物接触的原因. 重要的是, Al 端面的  $\Delta G_{H^*}$  仅为 -0.031 eV, 这使其在 HER 催化反应方面有着极大的优势. 最后, 为了探究 TSS 在水溶液环境下的稳定性, 研究了 AlB<sub>2</sub> 表面吸附

H, OH 和 H<sub>2</sub>O 后 TSS 发生的变化, 发现当吸附 H 时 TSS 最为显著, 吸附 OH 时较小, 而 H<sub>2</sub>O 对于 TSS 的影响十分微小. 在吸附之后, TSS 仅发生了能量上的变化, 但并未消失, 这证实其在水溶液环境中的稳定性. 本文系统的研究了拓扑半金属材料 AlB<sub>2</sub> 的拓扑性质、表面吸附性能, 以及水环境下吸附物对 TSS 的影响, 为拓扑半金属材料在催化领域的应用提供了理论支持.

## 参考文献

- [1] Ando Y 2013 *J. Phys. Soc. Jpn.* **82** 102001
- [2] Sato M, Ando Y 2017 *Rep. Prog. Phys.* **80** 076501
- [3] Gao H, Venderbos J W F, Kim Y, Rappe A M 2019 *Annu. Rev. Mater. Res.* **49** 153
- [4] Yan B, Felser C 2017 *Annu. Rev. Condens. Ma. P.* **8** 337
- [5] Wang Z J, Sun Y, Chen X Q, Franchini C, Xu G, Weng H M, Dai X, Fang Z 2012 *Phys. Rev. B* **85** 195320
- [6] Fang C, Weng H M, Dai X, Fang Z 2016 *Chin. Phys. B* **25** 117106
- [7] Liu Z K, Zhou B, Zhang Y, Wang Z J, Weng H M, Prabhakaran D, Mo S K, Shen Z X, Fang Z, Dai X, Hussain Z, Chen Y L 2014 *Science* **343** 864
- [8] Li G, Zhu S Y, Fan P, Cao L, Gao H J 2022 *Chin. Phys. B* **31** 080301
- [9] Hasan M Z, Xu S Y, Belopolski I, Huang S M 2017 *Annu. Rev. Condens. Ma. P.* **8** 289
- [10] Zhu Z M, Yu Z M, Wu W K, Zhang L F, Zhang W, Zhang F, Yang S A 2019 *Phys. Rev. B* **100** 161401
- [11] Gao W S, Zhu M C, Chen D, Liang X, Wu Y L, Zhu A K, Han Y Y, Li L, Liu X, Zheng G L, Lu W J, Tian M L 2023 *ACS Nano* **17** 4913
- [12] Wang L R, Yang Y, Wang J H, Liu W, Liu Y, Gong J L, Liu G D, Wang X T, Cheng Z X, Zhang X M 2022 *EcoMat* **5** e12316
- [13] Xie R K, Zhang T, Weng H M, Chai G L 2022 *Small Sci.* **2** 2100106
- [14] Zhang G, Wu H, Zhang L, Yang L, Xie Y, Guo F, Li H, Tao B, Wang G, Zhang W, Chang H 2022 *Small* **18** 2204380
- [15] Wang L, Zhao M, Wang J, Liu Y, Liu G, Wang X, Zhang G, Zhang X 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 51225
- [16] Chen H, Zhu W G, Xiao D, Zhang Z Y 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 056804
- [17] Li L Q, Zeng J, Qin W, Cui P, Zhang Z Y 2019 *Nano Energy* **58** 40
- [18] Qu Q, Liu B, Liang J, Li H, Wang J N, Pan D, Sou I K 2020 *ACS Catal.* **10** 2656
- [19] Li G W, Huang J, Yang Q, Zhang L G, Mu Q G, Sun Y, Parkin S, Chang K, Felser C 2021 *J. Energy Chem.* **62** 516
- [20] Wei Y H, Ma D S, Yuan H K, Wang X, Kuang M Q 2023 *Phys. Rev. B* **107** 235414
- [21] Rajamathi C R, Gupta U, Kumar N, Yang H, Sun Y, Süß V, Shekhar C, Schmidt M, Blumtritt H, Werner P, Yan B, Parkin S, Felser C, Rao C N R 2017 *Adv. Mater.* **29** 1606202
- [22] Liu W, Zhang X M, Meng W Z, Liu Y, Dai X F, Liu G D 2022 *iScience* **25** 103543
- [23] Kong X P, Jiang T, Gao J J, Shi X B, Shao J, Yuan Y H, Qiu H J, Zhao W W 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 3740
- [24] Li J X, Ma H, Xie Q, Feng S B, Ullah S, Li R H, Dong J H,



- Li D Z, Li Y Y, Chen X Q 2018 *Sci. China Mater.* **61** 23
- [25] Jovic V, Consiglio A, Smith K E, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Di Sante D, Moser S 2021 *ACS Catal.* **11** 1749
- [26] Wang L R, Zhang X M, Meng W Z, Liu Y, Dai X F, Liu G D 2021 *J. Mater. Chem. A* **9** 22453
- [27] Ren Z B, Zhang H N, Wang S H, Huang B B, Dai Y, Wei W 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 8568
- [28] Tang M Y, Shen H M, Qie Y, Xie H H, Sun Q 2019 *J. Phys. Chem. C* **123** 2837
- [29] Kong X P, Shi X B, Zhao W W 2023 *J. Phys. Chem. C* **127** 5271
- [30] Zhang X M, Wang L R, Li M H, et al. 2023 *Mater. Today* **67** 23
- [31] Loa I, Kunc K, Syassen K, Bouvier P 2002 *Phys. Rev. B* **66** 134101
- [32] Takane D, Souma S, Nakayama K, Nakamura T, Oinuma H, Hori K, Horiba K, Kumigashira H, Kimura N, Takahashi T, Sato T 2018 *Phys. Rev. B* **98** 041105
- [33] Greeley J, Jaramillo T F, Bonde J, Chorkendorff I B, Norskov J K 2006 *Nat. Mater.* **5** 909

# Variations of topological surface states of nodal line semimetal $\text{AlB}_2$ after adsorption in aqueous environment<sup>\*</sup>

Zhu Pang-Dong    Wang Chang-Hao<sup>†</sup>    Wang Ru-Zhi

(Key Laboratory of Advanced Functional Materials of Education Ministry of China, Institute of New Energy Materials and College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

( Received 21 March 2024; revised manuscript received 10 April 2024 )

## Abstract

Topological semimetals have aroused great research interest due to their intrinsic topological physics and potential applications in devices. A key feature for all topological materials is the so-called bulk-boundary correspondence, which means that if there is non-trivial band topology in the bulk, then we can expect unique topologically protected conducting states in the surface, i.e. the topological surface state (TSS). Previously, the studies of the surface states of topological materials mainly focused on the pristine surfaces, while the topological nodal line semimetal surface states with adsorbates are rarely systematically studied. In this paper, the topological properties of the topological semimetal  $\text{AlB}_2$  are studied by first-principles calculations, and the TSS position is calculated by constructing the Al- and B-terminated slab models. Observing the topological surface state, it is found that the drumhead-like TSS connects two Dirac nodes with no energy gaps on the node line, and the TSS of the Al end-terminated slab has a smaller energy dispersion than that of the B-terminated slab. The adsorption characteristics of  $\text{AlB}_2$  (010) surface are studied, and it is found that the Gibbs free energy ( $\Delta G_{\text{H}^+}$ ) for hydrogen adsorption on the surface of Al is only  $-0.031$  eV, demonstrating excellent hydrogen evolution reaction (HER) performance. The changes of TSS after H, OH and  $\text{H}_2\text{O}$  are adsorbed on the surface of  $\text{AlB}_2$  in aqueous solution environment are observed. The TSS change is the most significant when H is adsorbed, followed by OH adsorption. And the influence of  $\text{H}_2\text{O}$  on TSS due to its electrical neutrality and weak surface adsorption is very weak. Before and after adsorption, because the topology protection TSS still exists, only the energy changes, which confirms its robustness in the environment. The results of this work provide a systematic understanding of the effects of different adsorbents on the TSS of  $\text{AlB}_2$ , paving the way for future theoretical and experimental research in related fields, and alsopresent theoretical support for putting the topological materials into practical applications .

**Keywords:** topological semimetal, topological surface state, surface adsorption

**PACS:** 71.55.Ak, 73.20.At, 68.43.Bc

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240404

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11804012) and the Urban Carbon Neutral Science and Technology Innovation Fund Project of Beijing University of Technology, China (Grant No. 048000514123695).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: wangch33@bjut.edu.cn



## 节线半金属 $\text{AlB}_2$ 水环境下发生吸附后拓扑表面态变化

朱庞栋 王长昊 王如志

## Variations of topological surface states of nodal line semimetal $\text{AlB}_2$ after adsorption in aqueous environment

Zhu Pang-Dong Wang Chang-Hao Wang Ru-Zhi

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 127101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240404

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240404>

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

#### 三重简并拓扑半金属磷化钼的时间分辨超快动力学

Time-resolved ultrafast dynamics in triple degenerate topological semimetal molybdenum phosphide

物理学报. 2020, 69(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191816>

#### 磁场中拓扑物态的量子输运

Quantum transport in topological matters under magnetic fields

物理学报. 2021, 70(2): 027201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200914>

#### 拓扑材料中的超导

Superconductivity in topological materials

物理学报. 2020, 69(2): 020301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191627>

#### 拓扑半金属-超导体异质结的约瑟夫森效应

Josephson effect in topological semimetal-superconductor heterojunctions

物理学报. 2023, 72(8): 087401 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230397>

#### 层状磁性拓扑材料中的物理问题与实验进展

Physical problems and experimental progress in layered magnetic topological materials

物理学报. 2021, 70(12): 127302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210133>

#### Al原子的替位掺杂与表面吸附对 $\text{BiVO}_4$ (010) 晶面光电催化分解水析氧性能的影响

Effect of substitution doping and surface adsorption of Al atoms on photocatalytic decomposition of water and oxygen from  $\text{BiVO}_4$  (010) crystal surface

物理学报. 2023, 72(2): 027101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221842>