

第一性原理研究 Bi_2Te_3 材料及在应变作用下的电子结构变化*

管建祥^{1,3}, 陈磊^{2,3}, 朱士泽², 段连威²

(1. 盐城幼儿师范高等专科学校 信息技术系, 江苏 盐城 224000; 2. 中国矿业大学 材料学院, 江苏 徐州, 221116;
3. 江苏师范大学 物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116)

摘要:通过第一性原理系统地研究了 Bi_2Te_3 块体和薄膜的电子结构及其在应变下的电子结构变化。计算结果表明: Bi_2Te_3 块体属于直接带隙半导体, 宽度约为 0.177 eV, Bi_2Te_3 单 QL(Quintuple layer) 薄膜则呈现间接带隙特征, 带隙值约为 1.031 eV; 在不超过 3% 的应变作用下, 块体和薄膜材料的能带结构不受影响, 但带隙宽度随应变增加成线性变化关系。

关键词:第一性原理; Bi_2Te_3 ; 应变; 电子结构

中图分类号: O482

文献标志码: A

文章编号: 1672-6693(2016)05-0133-05

Bi_2Te_3 材料是目前有着重要的科研价值和潜力的拓扑材料, 已成为研究拓扑性质的参考体系之一^[1-5]。 Bi_2Te_3 的表面态均存在一个狄拉克点^[6]; 其块体材料的价带和导带之间存在一个能隙, 费米能级穿越体价带底部, 并且它的狄拉克点位于表面的费米能级以下^[7]。目前制备的 Bi_2Te_3 单晶样品存在着大量的本征缺陷, 因而在 Bi_2Te_3 材料中一般会存在更多的 Bi 和 Te 的替位缺陷, 而这种类型的缺陷会对材料造成一定的空穴掺杂^[8], 这就给制备出高质量的拓扑绝缘体 Bi_2Te_3 单晶样品带来很大困难, 同时也很大程度上阻碍了在该材料中发现奇异物理现象的进程。另外, 在外力影响下, 材料常常呈现很多奇异的物理或电学特性, 如在拉伸应变下出现独特的磁学特性等。濮春英等^[9]采用基于粒子群优化算法的结构预测程序 CALYPSO, 并结合第一性原理计算, 计算出了 175 GPa 环境下 NbSi_2 出现奇异立方高压相, 且压力会导致六角相 NbSi_2 的延展性增加, 但是对立方相结构的延展性影响较小; 还利用“应力应变”方法计算了 NbSi_2 的弹性常数, 分析了该材料热动力学性质随压力变化的趋势, 结果表明随着应力的增加, 六角结构的各向异性增强, 而立方相结构的各向异性减小。

理论模拟研究 Bi_2Te_3 材料的电子结构及其在应力作用下的变化特性, 是对目前实验研究有所局限情况下的有力补充和推动。本文基于密度泛函理论(Density function theory, DFT)的第一性原理, 具体计算了 Bi_2Te_3 块体及其薄膜的电子结构特性。所有计算均采用第一性原理平面波赝势方法, 首先对 Bi_2Te_3 纯净块体进行优化, 得到稳定结构, 进而再在此基础上深入研究块体和薄膜的能带和态密度; 为了了解外力影响下的 Bi_2Te_3 性质变化, 还具体计算了应变作用下该材料的电子结构变化。相关结论对于理解这种材料的电学特性并开发相关的应用技术有指导意义。

1 结构单元与计算参数的确立

Bi_2Te_3 具有六方层状结构, 属于 $\bar{R}3m$ 空间群。图 1 所示为 Bi_2Te_3 块体结构单元, 实验测定晶格参数为 $a = b = 4.383 \text{ \AA}$, $c = 30.487 \text{ \AA}$, $\mu = 0.400$, $\nu = 0.212$ 。 Bi_2Te_3 基本结构有 2 个 Bi 原子和 3 个 Te 原子交替排列组成一个 5 层的周期结构(Te(1)-Bi-Te(2)-Bi-Te(1)), 简称为 1 个(单)QL(Quintuple layer)结构, 其中 Te(1)、Te(2)表示处在两个不等价位上 Te 原子。表 1 为文献中 3 种材料结构的对比, 这 3 类材料的结构相同, 只是在晶格参数和原子坐标上有略微差别, 主要由不同原子之间的相互作用差别造成的。经收敛性测试表明: 截断能为 100 Ry, K 点网格密度为 $8 \times 8 \times 8$ 时结构能量收敛达到每原子 10^{-4} eV 标准, 然后采用 BFGS 方法对 Bi_2Te_3 原胞进行结构优化, 寻找最稳定结构。优化后结构 $a_0 = 10.45 \text{ \AA}$, $\alpha = 24.13^\circ$, $\mu = 0.400$, $\nu = 0.209$, 与实验测定参数基本一致, 偏差值为 1.41%, 在可信范围内。针对薄膜结构的计算采用单 QL 结构, 为一个周期结构。收敛测试表

* 收稿日期: 2014-03-20 修回日期: 2014-04-14 网络出版时间: 2016-07-13 14:05

资助项目: 国家自然科学基金(No. 31172096); 重庆市科技创新能力建设项目(No. 2110CA1010)

作者简介: 管建祥, 男, 硕士, 副教授, 研究方向为固态材料性能, E-mail: 908932219@qq.com

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/50.1165.N.20160713.1405.046.html>

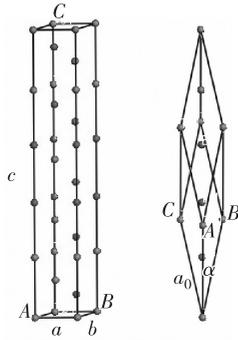


图 1 Bi₂Te₃ 块体晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of bulk Bi₂Te₃

明:阶段能为 100 Ry,K 点网格密度为 6×6×1 时能量收敛达到标准。在自洽计算中采用的收敛标准为 10⁻⁶ eV,得到的计算结果可信。

表 1 Sb₂Te₃,Bi₂Te₃ 和 Bi₂Se₃ 块体材料的晶格参数

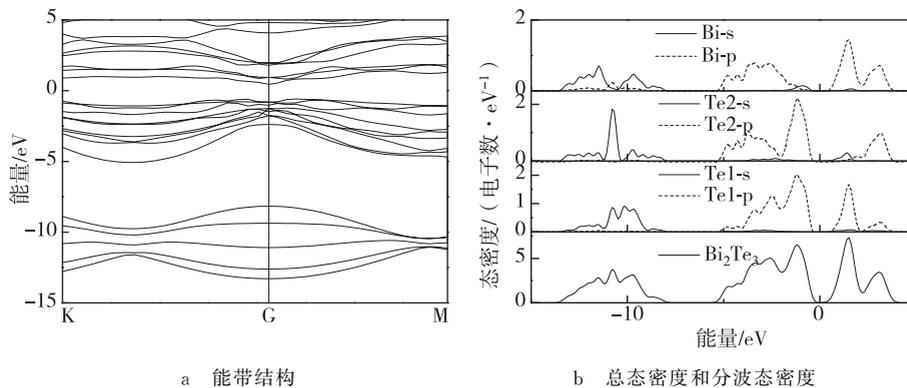
Tab. 1 Structural parameters of Sb₂Te₃,Bi₂Te₃ and Bi₂Se₃ block^[10]

		Sb ₂ Te ₃	Bi ₂ Te ₃	Bi ₂ Se ₃
晶格参数	<i>a</i> /Å	4.250	4.383	4.138
	<i>c</i> /Å	30.35	30.487	28.64
原子坐标	μ	0.400	0.400	0.399
	ν	0.211	0.212	0.206

2 Bi₂Te₃ 块体的电子结构

计算获得的 Bi₂Te₃ 块体的能带图如图 2a 所示,价带顶和导带底同位于 G 点,带隙约为 0.177 eV,略高于实验测量值 0.165 eV 且费米能级穿过带隙,表现出直接带隙半导体特性。价带顶附近能级曲线变化相较于导带底附近变化平缓,说明对应于这条能级的原子轨道局域性较强;同样,导带底处对应的原子轨道扩展性较强。F 点能级较分散,尤其是导带部分。

该块体材料的总态密度及分波态密度见图 2b,在能量较低占据态(-15~ -8 eV),主要由 Te(1)、Te(2)的 5s 态和 Bi 的 6s 态构成,其中也有 Bi 的 6p 态和 Te 的 5p 态的少量贡献;能量最高占据态(-6~0 eV,价带)主要来自于 Bi 的 6s 以及 Te(1)Te(2)的 5p 态的贡献,其中 Te 的 5p 态占总态的权重比达 89.9%;导带主要由 Te(1)、Te(2)的 5p 态以及 Bi 的 6p 态构成,可计算出它们的总权重比达 73.9%,说明 Te 的 p 态和 Bi 的 p 态是导带的主要构成成分;由此可见,Bi₂Te₃ 块体中的 Te 和 Bi 的 p 轨道态,在周期场下重新组合,构筑了价带和导带,形成直接带隙半导体,这意味着 Te 和 Bi 的 p 电子对块体材料光电特性有重要影响。还可以看到,在能级低于 -6 eV 附近,Bi₂Te₃ 块体出现宽度大于 2 eV 的带隙,说明 Bi₂Te₃ 块体材料在价带较低能量部分(-6 eV 附近)延展性较强。另外,在深能级(-15~ -8 eV)附近,没有出现中间隙能隙,导致这种情况的最主要原因在于 Te 原子的 s 态电子,在原隙能隙附近有较大贡献,使得隙能隙消失,尽管 Bi 原子 s 态体现出隙能隙这个特征。



a 能带结构
b 总态密度和分波态密度

图 2 Bi₂Te₃ 块体的能带结构以及总态密度和分波态密度

Fig. 2 Band structure of bulk Bi₂Te₃ and total and disperse density of states of bulk Bi₂Te₃

3 Bi₂Te₃ 块体在应变下的电子结构变化

为研究 Bi₂Te₃ 块体在应变下的电子结构变化,具体计算了 Bi₂Te₃ 块体在 -2% 应变到 2% 应变下的电子结构。具体的应变的施加,是在 a, b, c 轴向实施,晶格应变比用 ϵ 表示,定义为 $\epsilon = \Delta a/a = \Delta b/b = \Delta c/c$,计算参数和结构与之前一致。

Bi₂Te₃ 块体应变下能带结构如图 3 所示。首先可以很明显地看出,应变并未改变 Bi₂Te₃ 块体的直接带隙特性,且能级曲线变化趋势也没有很大改变,说明应变并未改变它的基本特性,价带顶和导带底都位于 G 点。但可以看出,随着应变的增加,带隙宽度随之增大,从 0.21 eV 变化到 0.299 eV。

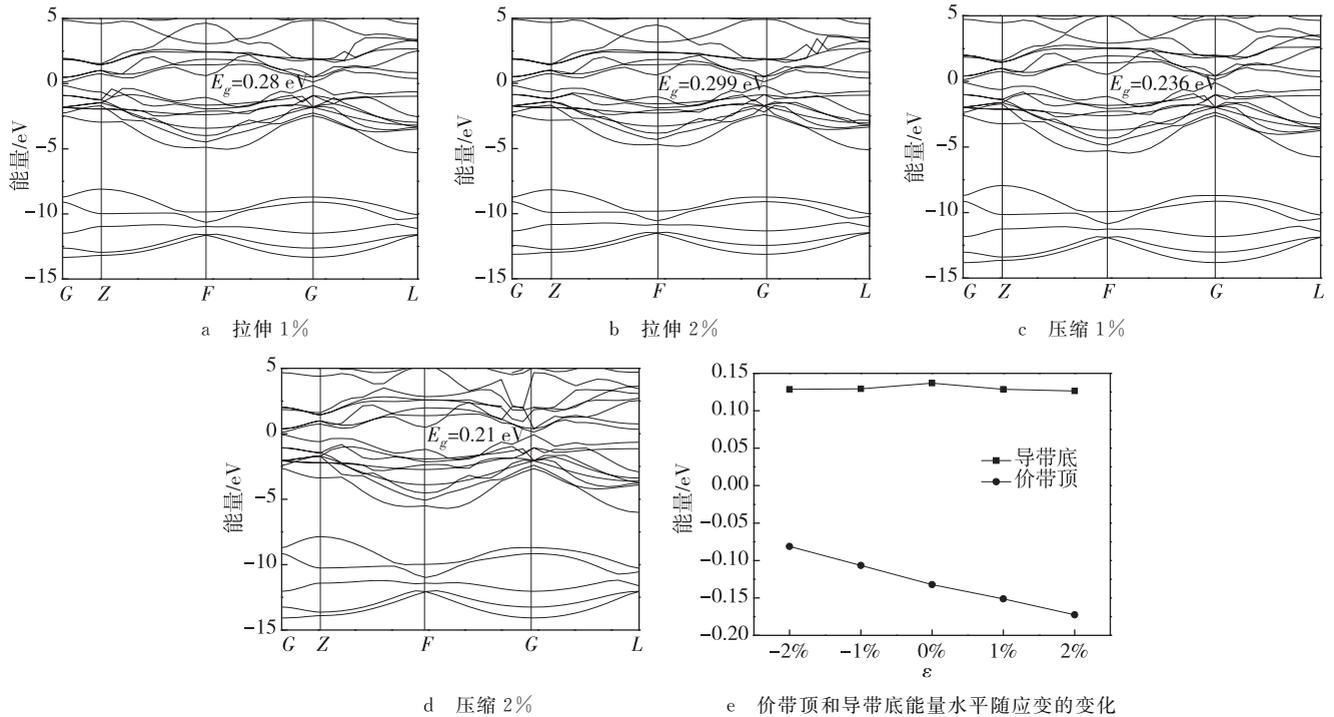


图 3 Bi_2Te_3 块体应变能带结构

Fig. 3 Band structure of bulk Bi_2Te_3 under strain with tensile ratio

对带隙 E_g 与应变 ϵ 的关系进行曲线拟合,发现两者之间满足线性关系,且线性程度很高($R^2 = 0.9962$)。拟合函数为(剔除 $\epsilon = 0$ 点):

$$E_g = 2.24\epsilon + 0.2572 \quad (1)$$

图 3e 给出不同的应变下,价带顶和导带底在 G 点的能量随应变的变化曲线。从图中可以看出,在应变作用下,导带底能量水平变化并不明显,与无应变情况相比,最大差值仅为 0.01 eV;而价带顶的能量变化幅度相对较大,与无应变情况相比,最大变化约为 0.091 eV,是导带底最大变化值的 9 倍,变化较明显。吴木生等^[11]研究了应变对单层 MoS_2 能带的影响,结果表明应变对能带结构造成的变化主要来源于布里渊区不同 K 点能量水平对应变的敏感程度不同,但笔者发现同一 K 点对应变的敏感程度也不同。应变对能带的影响归根结底是由应变对原子间键结合特性和强度产生影响所造成,这导致能带结构随之发生调整。

4 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜的电子结构及在应变下的电子结构变化

计算 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜的能带结构,如图 4a 所示。该图显示,单 QL 薄膜属于间接带隙半导体,带隙宽度约为 1.031 eV。其能带与块体的相比,相同的是,导带底依然位于 G 点附近,而不同的是价带顶则由 G 点移动至右侧,这是量子限制效应所造成。 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜的总态密度和分波态密度,如图 4b 所示,态密度分 3 部分:费米能级以上高能级部分(0~5 eV)、费米能级以下高能级部分(-5~0 eV)和深能级部分(-15~-5 eV)。费米能级穿过带隙中间区域,在费米能级以下高能级部分(价带)和深能级部分之间存在宽度约为 3 eV 的赝能隙,这与 Bi_2Te_3 块体相类似;其导带主要是由各原子的 p 态构成,其中所占比重较大的是 Te(1)-p 态和 Bi-p 态,而且在 2 eV 左右能量水平,Te(1)原子的 p 态和 Bi 原子的 p 态所占比重几乎相等,电子态的形貌相似,表明这两类电子态之间共用电子程度较高。此外,Te(2)-s 态在这一能量水平也有一定程度的贡献。在费米能级以下价带主要也是由各原子的 p 态构成,其中 Te 原子所占比重较大,这一能量水平中两类 Te 原子的 p 轨道电子态相貌相似,且贡献也近似相等,说明也拥有一定程度的共用电子对。此外,在这一能量水平接近费米能级附近,Bi 原子的 s 态电子也有一定程度的贡献,主要集中于价带顶附近。在深能级部分态密度主要由各原子的 s 态贡献,Te(2)-s 态贡献最大,其次是 Te(1)-s 态,另外还有 Bi-p 态贡献。

深能级部分赝能隙的消失,主要是由于 Te 原子 s 态和 Bi 原子 s 态在原赝能隙部分虽然有态密度的降低,表现为很明显的低谷,但是由于能量水平的不匹配,以及结构变化导致的电子结构调整,使得赝能隙的消失。对比该薄膜和块体的总态密度及分波态密度可知,两者总态密度分布规律并未改变。

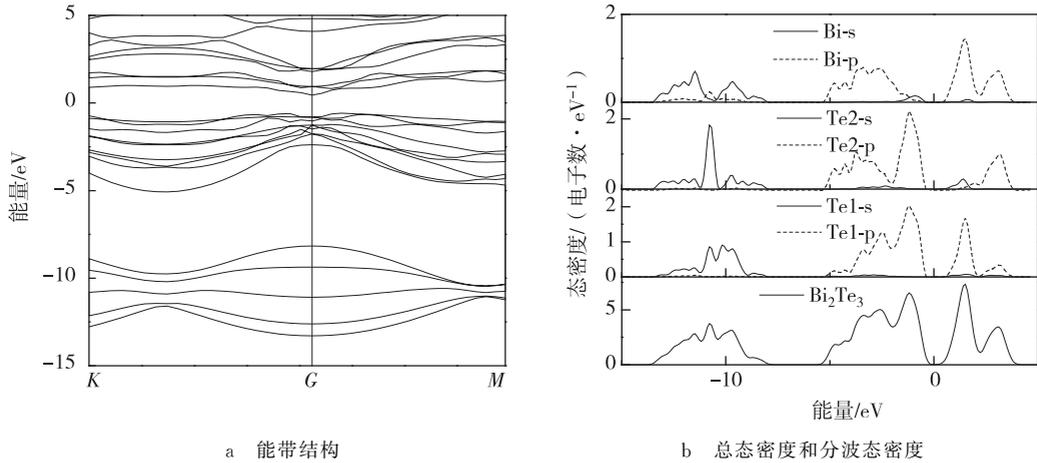


图 4 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜的能带结构以及总态密度和分波态密度

Fig. 4 Band structure of 1QL- Bi_2Te_3 film and total and disperse density of states of 1QL- Bi_2Te_3 film

为讨论应变下该薄膜电子结构的变化,让应变从 0 变化至 3%,相应的能带结构如图 5a~c 所示。从图中可以看出应变并未改变单 QL 薄膜的间接带隙特性,不过随着应变的增加,价带部分能量区间随之减小,带隙减小。这是由于应变影响薄膜的结构所造成。另外,随着应变的增加,虽然导带底和价带顶位置并未改变,但是相对于价带,导带底能级曲线变化幅度更大,这也是应变带来的势场调整对整个电子结构的影响所导致。

对该薄膜的带隙值 E_g 随应变 ϵ 的变化关系进行拟合($R^2 = 0.9991$, 线性程度很高),拟合结果为:

$$E_g = -3.18\epsilon + 1.0322 \quad (2)$$

图 5d 给出了该薄膜价带顶和导带底能量水平与应变之间的变化关系曲线,从图中可以看到随着应变的增加,价带顶能量水平从 -0.579 eV 变化到 -0.556 eV ,最大变化值仅约为 0.0226 eV ,而导带底能量水平则呈现线性减小,从 0.452 eV 变化到 0.380 eV ,最大差值约为 0.0724 eV ,这为价带顶最大差值的 3.2 倍,说明导带底能量水平受应变影响较大,这与块体情况刚好相反。

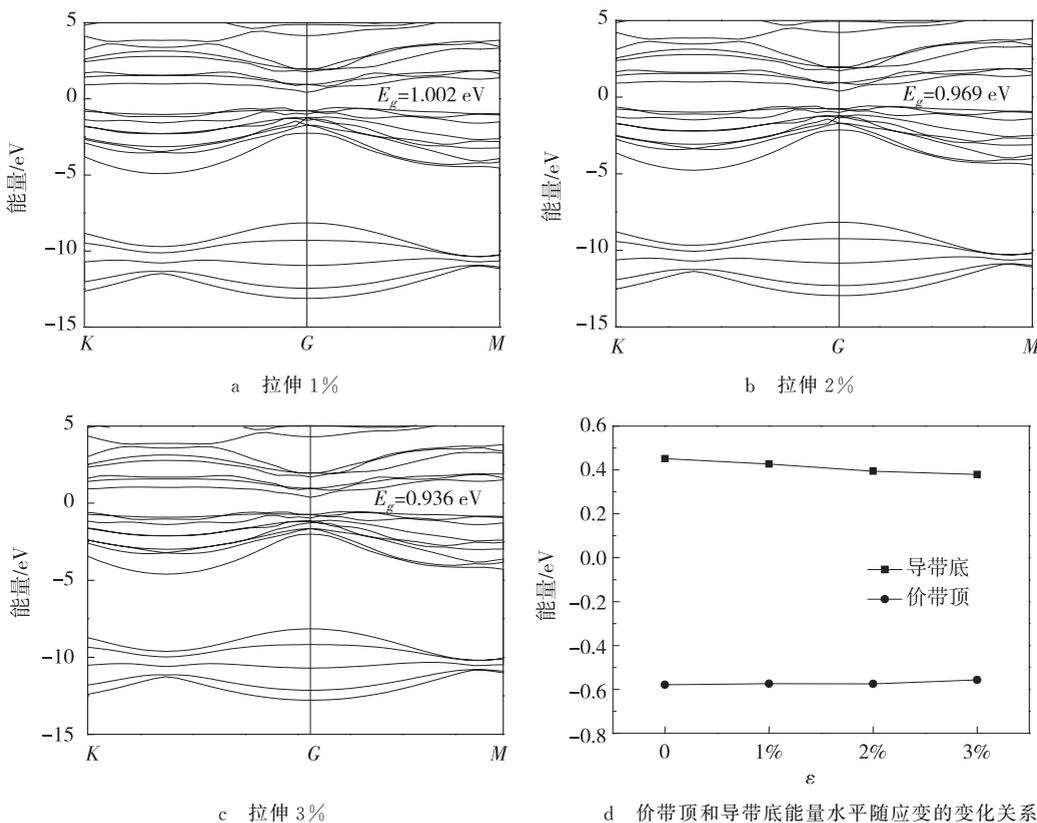


图 5 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜拉伸应变下能带结构

Fig. 5 Band structure of 1QL- Bi_2Te_3 film under tensile strain with tensile ratio

5 结论

Bi_2Te_3 块体属于直接带隙半导体,费米能级穿过带隙,价带顶和导带底同位于 G 点,带隙约为 0.177 eV ,略高于实验测量值 0.165 eV 。在 $-2\%\sim 2\%$ 应变作用下, Bi_2Te_3 块体直接带隙特性未改变,但是随着应变由压缩到拉伸不断增大,带隙宽度随之增大,从 0.21 eV 变化到 0.299 eV ,成线性变化关系;带隙的这种变化主要源于价带顶能量发生改变,且变化幅度相对较大,导带底能量变化并不明显。对于 Bi_2Te_3 单 QL 薄膜,计算显示它属于间接带隙半导体,带隙宽度约为 1.031 eV ;当受到 $0\sim 3\%$ 应变作用时,它的间接带隙特性不改变,但随着应变增加,导带底能量呈现线性减小趋势,并带来带隙的线性减小,而价带顶能量水平并未明显改变但价带的能量区间出现窄化。以上这些变化均是应变导致的周期势场改变,以至于影响材料的能带和电子结构。

致谢: 本文得到江苏师范大学物理与电子工程学院江苏省学科优势平台和中国矿业大学能源材料大学生实践创新基地支持,深表感谢!

参考文献:

- [1] Liu C, Hughes T L, Qi X L, et al. Quantum spin Hall effect in inverted type-II semiconductors[J]. Physical Review Letters, 2008, 100(23): 4-6.
- [2] Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface[J]. Nature Physics, 2009, 5(6): 438-442.
- [3] Hossain M Z, Rumyantsev S L, Shahil K M F, et al. Low-frequency current fluctuations in graphene-like exfoliated thin-films of bismuth selenide topological insulators [J]. ACS Nano, 2011, 5(4): 2657-2663.
- [4] Xia Y, Qian D, Hsieh D, et al. Observation of a large-gap topological-insulator class with a single Dirac cone on the surface[J]. Nature Physics, 2009, 5(6): 398-402.
- [5] Xue L, Zhou P, Zhang C X, et al. First-principles study of native point defects in Bi_2Se_3 [J]. AIP Advances, 2013, 3: 052105.
- [6] 吕莉, 张敏, 杨立芹, 等. 拓扑绝缘体 Bi_2Se_3 单晶体的研究进展[J]. 材料导报, 2013, 27(11): 7-12.
Lü L, Zhang M, Yang L Q, et al. Recent advance in topological insulator Bi_2Se_3 bulk crystal [J]. Materials Review, 2013, 27(11): 7-12.
- [7] Kul'bachinskii V A, Ozaki H, Miyahara Y, et al. A tunneling spectroscopy study of the temperature dependence of the forbidden band in Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 [J]. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2003, 97(6): 1212-1218.
- [8] Baker H. ASM handbook (volume 3): alloy phase diagrams [M]. Ohio: ASM International Materials Park, 1992.
- [9] 濮春英, 王丽, 吕林霞, 等. NbSi_2 奇异高压相及其热力学性质的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2015, 64(8): 65-71
Pu C Y, Wang L, Lü L X, et al. Pressure-induced structural transition and thermodynamic properties of NbSi_2 from first-principles calculations [J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(8): 65-71.
- [10] Zhang W, Yu R, Zhang H J, et al. First-principles studies of the three-dimensional strong topological insulators Bi_2Te_3 , Bi_2Se_3 and Sb_2Te_3 [J]. New Journal of Physics, 2010, 12(6): 1906.
- [11] 吴木生, 徐波, 刘刚, 等. 应变对单层二硫化钼能带影响的第一性原理研究[J]. 物理学报, 2012, 61(22): 227-232.
Wu M S, Xu B, Liu G, et al. The effect of strain on band structure of single-layer MoS_2 : an ab initio study [J]. Acta Physica Sinica. 2012, 61(22): 227-232.

First-principle Investigations of the Electronic Structure of Bi_2Te_3 under Strain

GUAN Jianxiang^{1,3}, CHEN Lei^{2,3}, ZHU Shize², DUAN Lianwei²

(1. Department of Information Technology, Yancheng Kindergarten Teachers College, Yancheng Jiangsu 224000;

2. School of Materials, China University of Mining and Technology, Xuzhou Jiangsu 224000;

3. College of Physical and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou Jiangsu 224000, China)

Abstract: The electronic structures of Bi_2Te_3 bulks and films were investigated systematically by using first-principles and their electronic structure under strain was also investigated. The results show that Bi_2Te_3 bulk is a direct band gap semiconductor with value of 0.177 eV , and Bi_2Te_3 single-QL (Quintuple layer) film belongs to indirect band gap semiconductor and its band gap value is 1.031 eV . As their strain smaller than 3% , the bulks and films can keep their energy band structure, but their band gap values change and are linear with the strain rate.

Key words: first-principle; Bi_2Te_3 ; strain; electronic structure

(责任编辑 许 甲)