

特邀综述

若干 In_2Se_3 化合物的晶体结构与电子特性^{*}汪垒, 刘惠军[†]

教育部人工微结构重点实验室, 武汉大学物理科学与技术学院, 湖北武汉 430072

收稿日期: 2019-11-29; 接收日期: 2019-12-02

【摘要】 In_2Se_3 是一种常见的 $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ 型半导体, 在不同温度下可表现出不同的物相, 对应的晶格参数与物理性质也会有所不同. 在过去几十年间, In_2Se_3 的多相性引起了人们的关注, 各物相的晶体结构被广泛地研究. 近年来, 研究发现 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 具有优异的光电、压电性能以及独特的铁电性能, 可以预见它将在未来的半导体电子器件中发挥出重要的作用. 本文综述了一系列 In_2Se_3 化合物的晶体结构与电子特性, 我们首先简要介绍了这些 In_2Se_3 化合物的基本知识, 接着详细讨论了它们的晶体结构与电子特性, 最后对 In_2Se_3 化合物的研究前景进行了展望.

关键词: In_2Se_3 化合物, 晶体结构, 电子特性

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.04.001

Crystal Structures and Electronic Properties of Several In_2Se_3 CompoundsWANG Lei, LIU Huijun[†]

Key Laboratory of Artificial Micro- and Nano-Structures of Ministry of Education and School of Physics and Technology,
Wuhan University, Wuhan 430072, China

Received date: 2019-11-29; accepted date: 2019-12-02

【Abstract】 In_2Se_3 is a kind of $\text{A}_2^{\text{III}}\text{B}_3^{\text{VI}}$ -type semiconductor, which can have various crystal structures and physical properties at different temperatures. In the past few decades, the poly-phase character of In_2Se_3 compounds has attracted great attention from science community. In recent years, it is found that $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ have promising photoelectric, piezoelectric and ferroelectric properties which will play an important role in semiconducting electronic devices. This review summarizes the studies of crystal structures and electronic properties of a series of In_2Se_3 compounds. Firstly, we give a brief introduction of the basic information of In_2Se_3 . We then focus on their lattice parameters and electronic properties, and the future prospect is given in the end.

Keywords: In_2Se_3 compounds, crystal structures, electronic properties

PACS: 7460, 7490, 0290

DOI: 10.13380/j.ltpl.2019.04.001

Reference method: WANG Lei, LIU Huijun, Low. Temp. Phys. Lett. **41**, 0229 (2019)

^{*} 国家自然科学基金(No. 51772220 和 No. 11574236)资助的课题.

[†] phlhj@whu.edu.cn

1 引言

随着科技的不断发展,人们对高性能半导体功能元器件的需求也日益增长. 钢硒化合物是一类复杂的 III-VI 族半导体材料,不同的原子配比可以形成不同的化合物,目前已知的体系有 InSe 、 In_2Se_3 、 In_4Se_3 、 In_5Se_7 、 In_6Se_7 和 $\text{In}_9\text{Se}_{11}$ 等等^[1-5]. 近年来,钢硒化合物因其特殊的晶体结构、光电和热电特性在半导体器件领域扮演着十分重要的角色,例如可用作大容量的光存储器、光解水的催化剂以及光电探测器等^[6-10].

In_2Se_3 是最常见的钢硒化合物之一,它在不同的条件下会呈现出不同的物相,主要有 α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 等五种^[11-13]. 不同相 In_2Se_3 的晶体结构与物理、化学性质均有所差异,当外界环境改变时,不同相之间会发生程度各异的复杂相变,使之成为一种在相变存储器方面具有潜在应用价值的材料. 近几年来,随着研究工作的不断深入,人们在理论和实验探索上发现 In_2Se_3 具有良好的光电、铁电、热电和压电性能. 2015 年,荷兰代尔夫特理工大学 (Delft University of Technology) 的 Island 实验室研究了 In_2Se_3 光电晶体管中栅控光电流的产生原理. 通过施加背栅电压,光门效应 (the photogating effect) 产生的光电流可以受到有效调制,进而获得超高的增益 ($9.8 \times 10^4 \text{ A/W}$)^[14]. 2017 年,中国科学技术大学朱文光课题组通过第一性原理计算,首次报道了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 室温下的自发面内及面外的铁电性^[15]. 随后, Xue、Wan 和 Cui 等人分别验证了 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 超薄片层在室温时存在面内和面外自发铁电性^[16-18],而且它们之间具有独特的耦合效应,因而表现出潜在的应用价值. 2017 年,宁波工程学院 (Ningbo University of Technology) 的 Cui 等人通过 Li 离子的掺杂,测得 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的热导率在 923 K 时仅为 0.32 W/mK ,其热电优值 (ZT) 可达 0.67,大约为本征 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的 9 倍^[19]. 2018 年,阿卜杜拉国王科技大学 (King Abdullah University of Science and Technology) 的 Xue 等人研究了 In_2Se_3 的面内外压电响应,发现单层压电系数仅为 0.34 pm/V ,且随着厚度的增加,纵向和横向的压电信号显著增加直至饱和^[20]. 这些研究工作充分表明了 In_2Se_3 在铁电、光电、热电、压电材料器件中诱人的应用前景,其不同晶体结构之间物理化学性质的差异也给未来的

研究方向带来了更多的可能^[21-23].

丰富多彩的晶体结构,使得 In_2Se_3 作为新一代功能材料有着广阔的应用前景. 本文综述了一系列不同相 In_2Se_3 化合物的晶体结构、各相之间的转变以及它们的电子特性. 第 2 节首先详细地介绍了 In_2Se_3 每个相的晶体结构,第 3 节我们讨论了它们的电子特性,包括理论计算与实验研究结果. 第 4 节对全文进行了总结,并展望了 In_2Se_3 的未来研究工作.

2 In_2Se_3 的晶体结构

In_2Se_3 是一种具有层状结构的半导体材料,每个五原子层由 Se 原子和 In 原子交替排列,层内通过较强的共价键相连,层间存在较弱的范德瓦尔斯 (Van der Waals, vdW) 相互作用. 原子排列的顺序不同,就会使 In_2Se_3 呈现出不同的物相. 2017 年,中国科学技术大学的朱文光课题组^[15]首次提出了 19 种 In_2Se_3 可能的原子排列顺序 (图 1). 他们通过密度泛函理论计算得到了其中两种能量最低的晶体结构,分别为 FE-ZB' 相和 FE-WZ' 相,也就是后来人们常说的 3R- α 相和 2H- α 相. 研究表明, In_2Se_3 具有五种不同的物相— α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 相. 其中 α 相最为常见,因其原子堆垛方式不同,又可以细分为 3R- α 相和 2H- α 相.

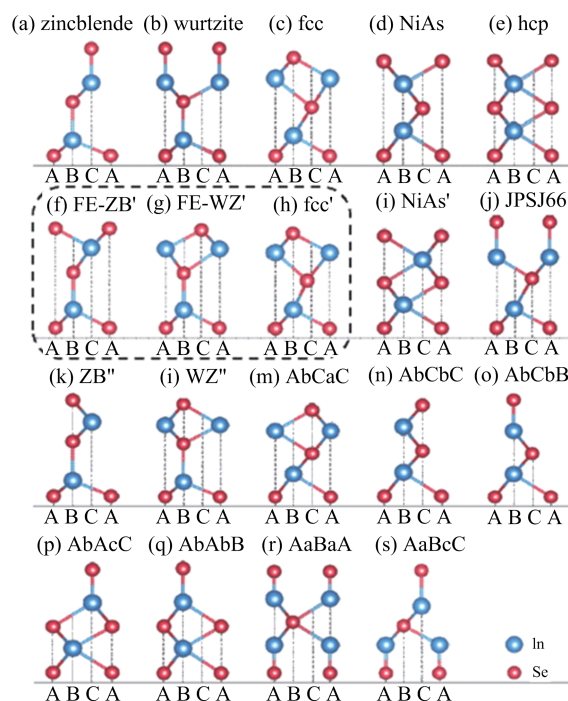


图 1 (a-s) 19 种 In_2Se_3 化合物所有可能的原子排列方式^[15]

图 2(a) 和 (b) 分别为块体 2H- α 和 3R- α 相 In_2Se_3 的晶体结构. 在这两种结构中, Se-In-Se-In-Se 五原子层分别按照 ABBAC 和 ABBCA 的方式堆垛, 图 2(c) 给出了这些原子的堆垛方式. 对于每个五原子层结构单元, 中间层的 Se 原子处于不同的化学环境中, 使得上面的 Se-In-Se 三原子层形成了一个规则的八面体结构, 而下面的 Se-In-Se 三原子层形成了一个规则的四面体结构. 这种结构打破了中心反演对称性, 使得整个体系在面内和面外均可产生自发电极化. 同时, 面内与面外的电极化互相耦合, 给 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 带来了独特的铁电性质. 1979 年, Popovic 等人通过粉末衍射首次系统地测定了 α 、 β 、 γ 、和 δ 相 In_2Se_3 的晶体结构^[24]. 由于技术所限, 他们仅粗略给出了体系的晶格参数. 在温度为 298 K 时, 他们测定 2H- α 相的空间群为 $P6_3/mmc$ (No. 194), 晶格参数 $a = 4.025 \text{ \AA}$, $c = 19.235 \text{ \AA}$; 3R- α 相的空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 166), 晶格参数 $a = 4.025 \text{ \AA}$, $c = 28.762 \text{ \AA}$. 2018 年, Michael 等人结合 X 射线衍射、透射电子显微镜观测和量子化学计算, 重新测量了 2H- α 和 3R- α 相的晶体结构, 并给出了精确的晶体结构模型与原子位置坐标^[25]. 经过精密的计算, 他们最终测得 2H- $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的空间群为 $P6_3mc$ (No. 186), 原胞中有 10 个原子, 晶格参数 $a = 4.023 \text{ \AA}$, $c = 19.217 \text{ \AA}$; 3R- $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的空间群为 $R3m$ (No. 160), 原胞是由 5 个原子构成的菱面体, 晶格参数 $a = 4.026 \text{ \AA}$, $c = 28.750 \text{ \AA}$, 这两种相的结构单元(即五原子层)十分相似. 同年, Li 等人利用第一性原理计算了 α 、 β 、 γ 、和 δ 相 In_2Se_3 的晶体结构, 结果发现 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的晶格常数与 Michael 等人在实验上测得的基本一致^[26]. Zhai 等人于 2010 年用化学气相沉积法 (Chemical Vapor Deposition) 首次合成了高质量的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 纳米线阵列, 如图 3(a) 和 (b) 所示. 他们发现, 通过调控纳米线的生长环境, 可以获得形貌各异的纳米材料, 从而在光电领域发挥重要的作用^[27-28]. 2018 年, Nilanthi 等人通过物理气相运输技术 (Physical Vapor Transport), 利用管式炉内的温度梯度, 在 $\epsilon\text{-GaSe}$ 衬底的不同位置上分别长出了 α 、 β -和 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜, 如图 3(c) 所示^[29].

通常认为 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 在室温下是能够稳定存在的, 如果将 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 加热至 473 K 以上, 部分晶格会发生畸变成为 $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$. 2019 年, Liu 等人通过第一性原理分子动力学方法研究了 $\alpha \rightarrow \beta$ 相的转变过

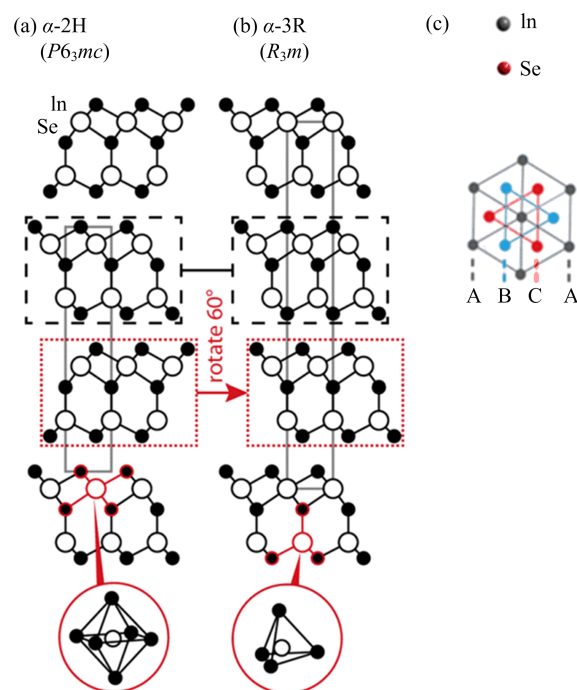


图 2 (a) 2H- $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的晶体结构^[25]; (b) 3R- $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的晶体结构^[25]; (c) 相应的原子堆垛方式^[26]

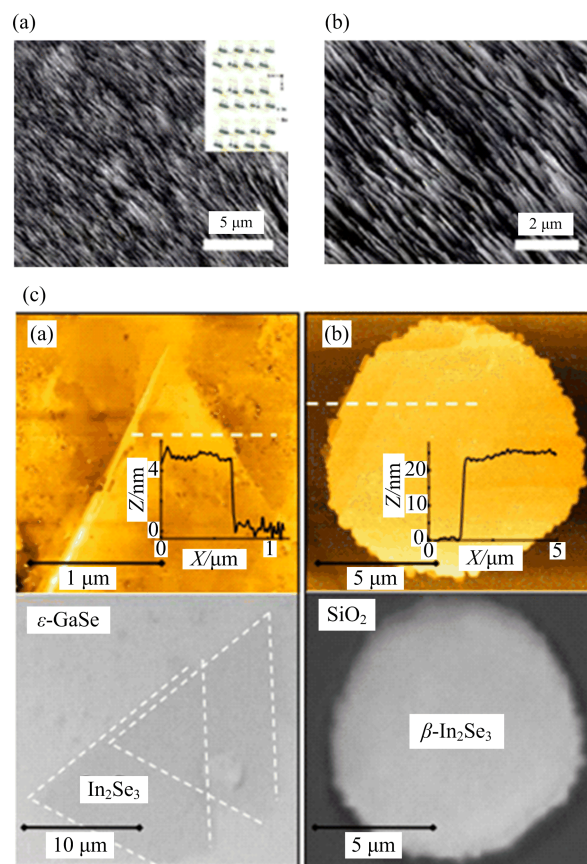


图 3 (a-b) 化学气相沉积法合成的 $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 纳米线阵列; (c) 物理蒸汽传输法在 $\epsilon\text{-GaSe}$ 衬底上外延生长出的 α 、 β -和 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 薄膜的电镜图^[29]

程^[30]. 如图 4 所示, 将温度从 650 K 提高到 750 K 时, α - In_2Se_3 的晶体结构在 1 ps 内迅速变形, 在 1.5 ps 后转变为 β - In_2Se_3 的晶格; 在更高温度下 (~ 1000 K) 可进一步转变成 δ - In_2Se_3 . 需要指出的是, β -和 δ - In_2Se_3 均为不稳定的高温晶体. Li 等人通过第一性原理计算了 β -和 δ - In_2Se_3 的晶格参数^[26], 与早期 Popovic 等人在实验上通过粉末衍射测得的数据基本一致, 图 5(a) 和 (b) 分别给出了 β -和 δ - In_2Se_3 的晶体结构示意图. β - In_2Se_3 的空间群为 $R\bar{3}m$ (No. 166), 原胞是一个菱面体, 包含 5 个原子, 晶格

参数 $a = 3.904 \text{ \AA}$, $c = 27.671 \text{ \AA}$. β - In_2Se_3 的结构单元同样是由 Se-In 原子交错排列形成的五原子层. 与 α - In_2Se_3 不同的是, 中间层的 Se 原子并未打破中心反演对称性, 这使得上下两部分的 Se-In-Se 原子均形成标准的八面体结构, In 原子位于 Se 原子形成的八面体笼子内, 因而体系不存在铁电性. δ - In_2Se_3 的空间群为 $P\bar{3}m1$ (No. 164), 原胞中有 10 个原子. Popovic 等人粉末衍射测得晶格参数为 $a = 4.01 \text{ \AA}$, $c = 9.64 \text{ \AA}$ ^[24]. Li 等人用第一性原理计算, 考虑 vdW 泛函后得到的晶格参数为 $a = 3.902 \text{ \AA}$, $c = 9.322 \text{ \AA}$ ^[26].

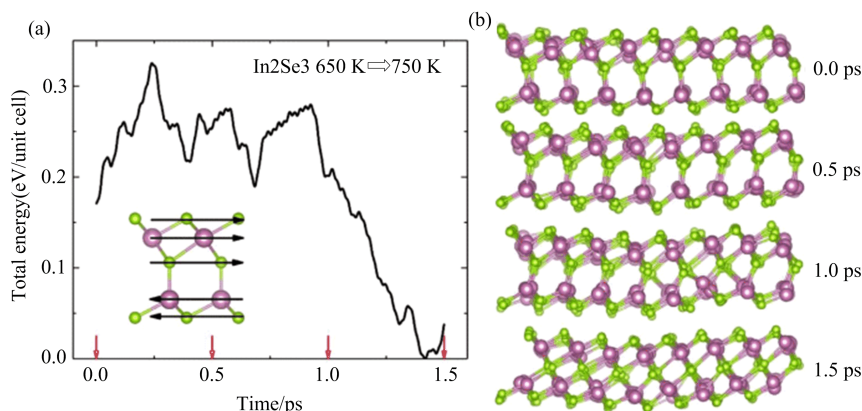


图 4 (a) 第一性原理分子动力学模拟 In_2Se_3 相变过程中单层膜总能的变化; (b) $\alpha \rightarrow \beta$ 相变过程中原子位置随时间的变化^[30]

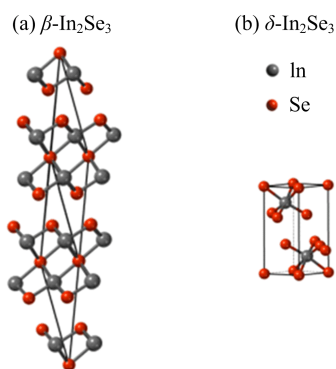


图 5 (a) β - In_2Se_3 的晶体结构^[26]; (b) δ - In_2Se_3 的晶体结构^[26]

γ - In_2Se_3 在室温下是一种具有缺陷的纤锌矿结构, 其中三分之一的 In 原子空位沿垂直于平面内的

方向 (z 轴) 以螺旋状有序排列. γ - In_2Se_3 可由 β - In_2Se_3 加热至 793 K 得到, 同时亚稳态的 γ - In_2Se_3 在 2.8~3.2 GPa 下可以转化为稳定的高压 β 相^[31]. 1996 年, Pfizner 和 Lutz 通过孪晶 X 射线方法 (Twin Crystal X-Ray Method) 测量了 γ - In_2Se_3 的晶格参数并标定了原子位置^[32]. 2013 年 Yan 等人成功制备了 γ - In_2Se_3 薄膜, 他们通过磁控溅射在价格低廉的钠钙玻璃基板 (soda lime glass substrates) 上均匀长出了厚度为 57.6 nm 的纳米薄膜^[33]. 图 6(a) 和 (b) 给出了 γ - In_2Se_3 的晶体结构, 其空间群为 $P6_1$ (No. 169), 原胞中有 30 个原子. 晶格参数 $a = 7.129 \text{ \AA}$, $c = 19.381 \text{ \AA}$. In-Se 原子组成的四面体围绕 z 轴螺旋排列, 这样的构型使得它更容易被掺杂.

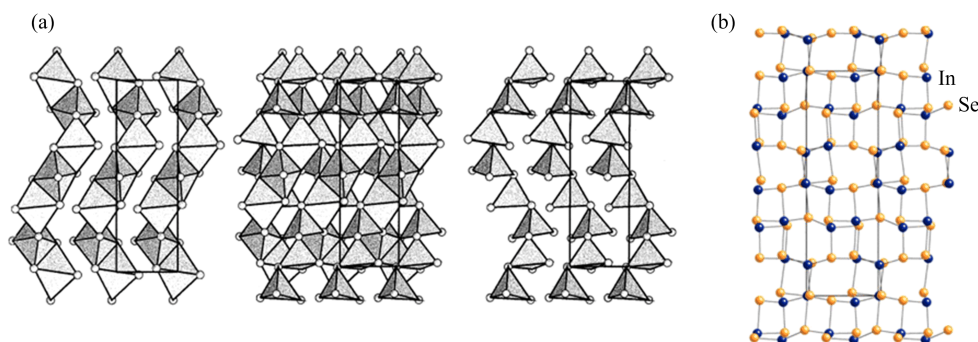


图 6 (a) γ - In_2Se_3 中 Se-In-Se 形成的四面体结构; (b) γ - In_2Se_3 的晶体结构^[32]

2001 年, Groot 等人^[34]在 In_2Se_3 薄层上通过热蒸发结晶 (Thermal Co-evaporation Crystallize) 制备 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 时, 经过真空退火得到了一种此前从未见过的单晶结构. 卢瑟福散射实验证实了新结构与 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 有相同的原子配比, 但 X 射线衍射峰却与 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 相差甚远, 他们将这一新的结构命名为 $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$. 不久, Jasinski 等人利用透射电子显微镜观

测和 X 射线衍射对 $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的晶体结构进行了表征 (图 7)^[35]. 虽然对 $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ 知之甚少, 但是其结构和对称性与 $2\text{H-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 十分相似, 被认为是一种不稳定的六角层状结构. 与 α 相不同之处在于它的晶胞较大, 晶格参数 $a = 8.03 \pm 0.10 \text{ \AA}$, $c = 19.85 \text{ \AA}$. $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的结构单元内原子排布方式与 α 相略有不同, 且需掺杂 Ag^+ 或 Zn^{2+} 才能在室温下稳定存在.

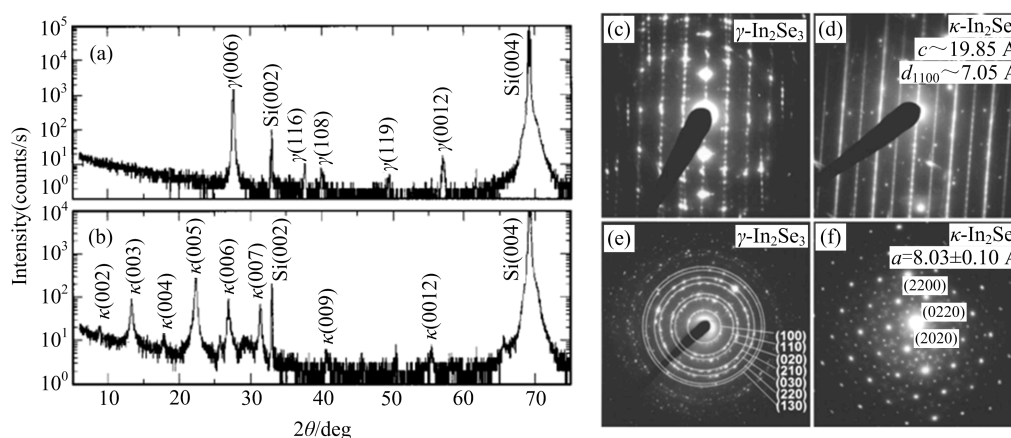


图 7 (a) $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的 XRD 图谱; (b) $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的 XRD 图谱; (c-f) $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 与 $\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的电子衍射图像^[35]

综上所述, 目前研究工作表明 In_2Se_3 存在 α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 等五种不同的物相, 其晶格参数、空间群及

表 1 五种不同 In_2Se_3 化合物的晶格参数

	年代	研究方法	空间群	a/ $\text{\AA}$	c/ $\text{\AA}$
$2\text{H-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	1979	实验: 粉末衍射 ^[24]	$P6_3/mmc$	4.025	19.235
	2018	实验: TEM 和 XRD ^[26]	$P6_3mc$	4.023	19.217
$3\text{R-}\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$	1979	实验: 粉末衍射 ^[24]	$R\bar{3}m$	4.025	28.762
	1998	实验: XRD ^[49]	$R3m$	4.000	28.88
	2018	实验: TEM 和 XRD ^[25]	$R3m$	4.026	28.75
	2018	计算: DFT+HSE06 ^[26]	$R3m$	4.066	30.368
	2018	计算: DFT+HSE06+vdW ^[26]	$R3m$	3.973	28.752
$\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$	1966	实验: 振荡 X 射线成像 ^[50]	$R3m$	4.05	29.41
	1979	实验: 粉末衍射 ^[24]	$R\bar{3}m$	4.00	28.33
	1988	实验: 高温 X 射线粉末法 ^[51]	$R\bar{3}m$	4.025	28.762
	2018	计算: DFT+HSE06 ^[26]	$R\bar{3}m$	3.978	29.89
	2018	计算: DFT+HSE06+vdW ^[26]	$R\bar{3}m$	3.904	27.671
$\delta\text{-In}_2\text{Se}_3$	1979	实验: 粉末衍射 ^[24]	$P\bar{3}m1$	4.014	9.64
	2018	计算: DFT+HSE06 ^[26]	$P\bar{3}m1$	3.978	10.195
	2018	计算: DFT+HSE06+vdW ^[26]	$P\bar{3}m1$	3.902	9.322
$\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$	1979	实验: 粉末衍射 ^[24]	$P6_122$ or $P6_522$	7.133	19.58
	1996	实验: 单晶 X 射线 ^[32]	$P6_1$	7.129	19.381
	2016	计算: DFT+PBE ^[31]	$P6_1$	7.169	19.294
$\kappa\text{-In}_2\text{Se}_3$	2002	实验: TEM 和 XRD ^[35]	/	8.03 ± 0.10	19.85

3 In_2Se_3 的电子特性

随着对 α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 相 In_2Se_3 等晶体结构的深入研究,人们发现这一系列 In_2Se_3 化合物因其晶体结构的不同而呈现出丰富多彩的电子特性. 下面详细分析各相 In_2Se_3 电子特性的研究进展与现状.

3.1 α - In_2Se_3 的电子特性

早在 1986 年,Julien 等人^[8]将纯度为 99.999% 的钢、硒元素按原子比例在真空密封的石英器皿中加热至 1373 K 左右,烧制了约 20 个小时. 石英器皿以每分钟 0.6 摄氏度的速度缓慢冷却,在 460 K 左右得到了 α - In_2Se_3 薄膜,并以 10 nm/s 的恒定蒸发速度沉积为厚度约 0.5 μm 的片层. 他们利用五探针法测量了数个样本的电导率,图 8 给出了厚度为

0.48 μm 的 In_2Se_3 薄膜的电导率和载流子浓度随温度的变化关系. 电镜观测发现,薄膜样本呈多晶结构,晶粒尺寸因退火温度不同会受到不同程度的影响. 这个工作开启了对 In_2Se_3 电子性质的研究之路. 2015 年,Cui 等人实验测量了一系列 Zn 掺杂的 α - In_2Se_3 的迁移率和电导率^[36],如图 9 所示,本征 α - In_2Se_3 是一种典型的宽禁带半导体材料(带隙值 1.42 eV);平行(垂直)于平面方向的迁移率为 7.93 $\times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ($1.1 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). 当 Zn 原子掺杂比例为 0.5% 时,体系的载流子浓度、迁移率和电导率达到最大值. 可能是因为样本尺寸的原因,本征 α - In_2Se_3 测量结果比前人的研究小了 2~3 个数量级.

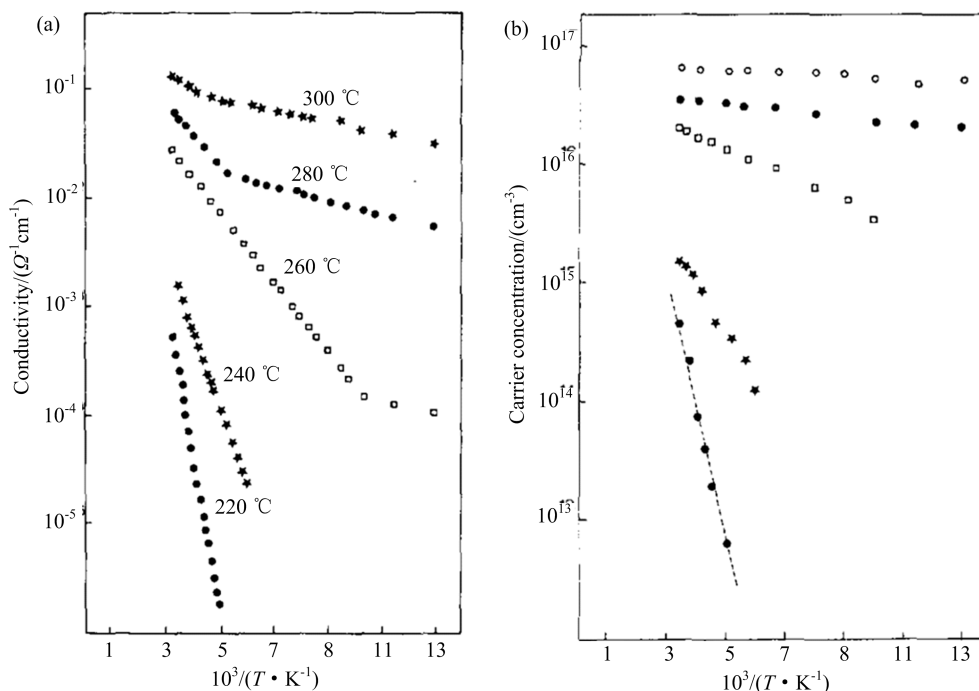


图 8 厚度为 0.48 μm 的 In_2Se_3 薄膜的 (a)电导率随温度的变化;(b)载流子浓度随温度的变化^[8]

α - In_2Se_3 有着类似辉碲铋矿族化合物的晶体结构,理论计算发现, α - In_2Se_3 也有与之相似的电子性质^[37]. 如图 10(a)所示,第一性原理计算其间接带隙值约为 1.1 eV. 2018 年,Nilanthy 研究团队在 GaSe 衬底上生长出了 α -、 β -和 γ - In_2Se_3 片层并测得了它们的电子结构^[29],如图 10(b)所示,其中 α - In_2Se_3 的带隙值为 1.39 eV,略大于理论值. 后来,Li 等人采用第一性原理计算进一步得到了单晶 α -、 β -和 δ - In_2Se_3 的电子结构^[26]. 如图 10(c)和(d)所示, α - In_2Se_3 具有间接带隙(1.27 eV),导带底位于 Γ 点,有着较大的能带色散,预示着较小的有效质量;价带顶位于 Z 点,能带较平缓且具有多能谷特征;最低

导带和最高价带均有二重简并度. 此外,从图 11(a)给出的 Mulliken 电荷分析图可以看出,红色标记的 In 原子与周围的 Se 原子形成四面体结构,电荷分布为 0.41 e;而蓝色标记的 In 原子与周围的 Se 原子形成八面体结构,电荷分布为 0.49 e. 结合其晶体结构,我们发现四面体与八面体彼此会形成稳定的共价键结构. 与八面体对反键态微弱的贡献相比,四面体结构在费米能级以下几乎没有显著的反键态贡献,如图 11(b)所示. 需要指出的是,这种状态是不稳定的,会随着相变而逐渐消失. 图 11(c)和(d)分别给出了 α - In_2Se_3 的总态密度和分波态密度,我们发现费米能级附近主要由 Se 原子的 4p 轨道和 In

原子的 $5s$ 和 $5p$ 轨道贡献. In 原子的 $4d^{10}$ 价电子处于局域态, 而 Se 的 $4s^2$ 电子表现出很强的孤对电子特性, In 的 $5s^2$ 电子位于较低的价带. 这样特殊的电

子结构使得 α - In_2Se_3 在外界条件改变时, 很容易发生电子转移从而形成新的化学键, 导致相变的发生^[38].

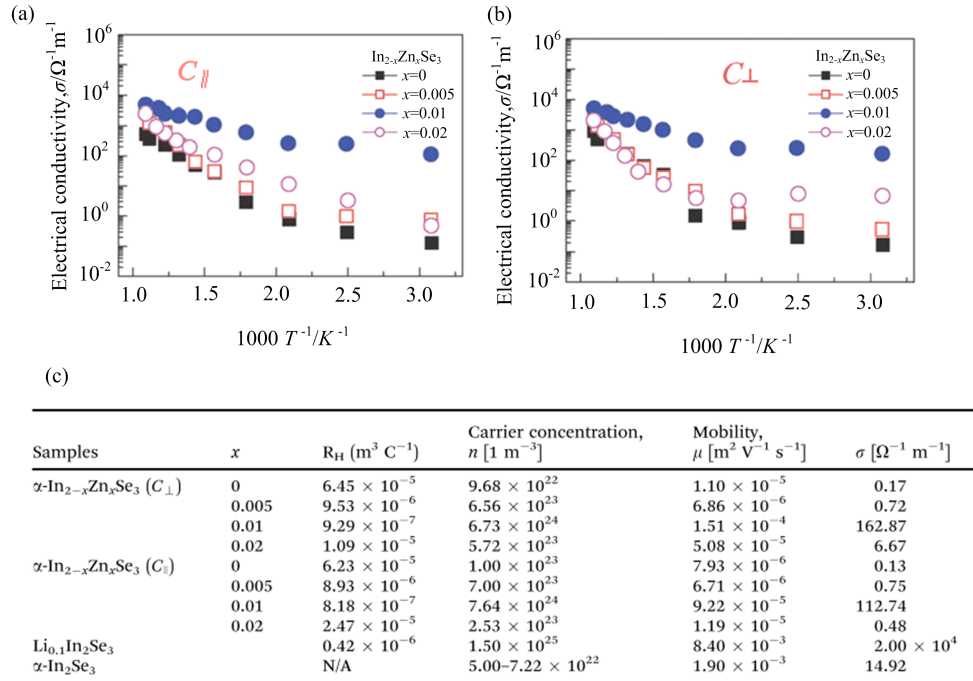


图 9 (a) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 面内电导率随温度的变化; (b) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 面间电导率随温度的变化;
(c) $\alpha\text{-In}_{2-x}\text{Zn}_x\text{Se}_3$ 在室温时的载流子浓度、迁移率和电导率^[36]

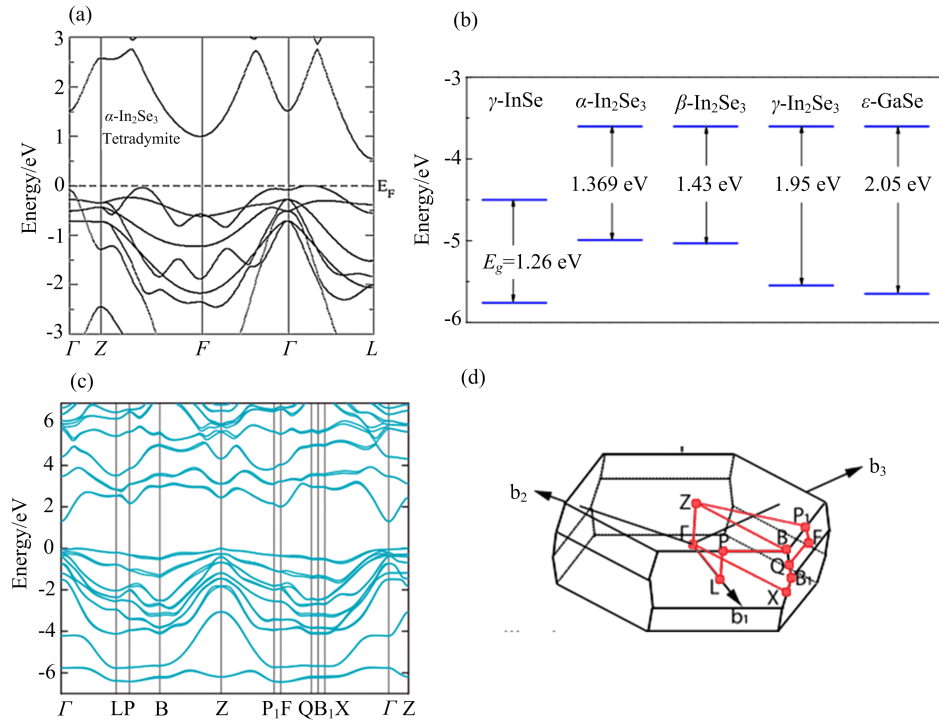


图 10 (a) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的能带结构(PBE)^[37]; (b) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ 、 $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的能带排列示意图^[29];
(c) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的能带结构(HSE06); (d) $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ 的第一布里渊区^[26]

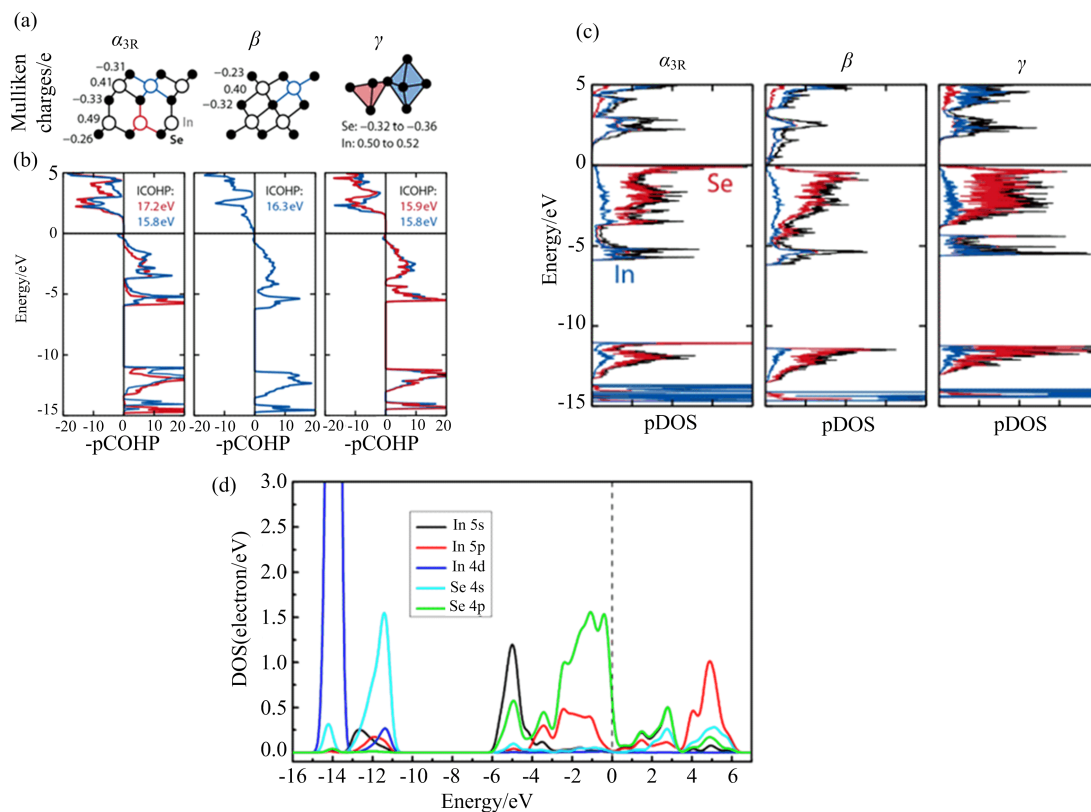


图 11 (a) $3R-\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 和 $\gamma-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的 Mulliken 电荷分布图; (b) $3R-\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 和 $\gamma-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的键合分析; (c) $3R-\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 和 $\gamma-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的态密度^[25]; (d) $3R-\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的态密度, 不同颜色代表不同原子轨道的贡献^[38]

3.2 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 和 $\gamma-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的电子特性

如前所述, $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 通常可由 $\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 加热至 473 K 后得到. 对于 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的电子性质, 一直以来人们都存有争议. Igo 等人认为, $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 具有金属性质, 其电导率随温度的增加而降低, 如图 12(a) 所示^[39]. 2018 年, Michael 等人基于密度泛函理论, 考虑 PBE 与 D3-vdW 泛函后计算了 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的电子态密度, 如图 12(b) 所示^[25]. 从中我们可以看出, 在费米能级附近导带和价带几乎没有带隙, 表现出金

属性. 另一部分工作认为, $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 与 $\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 性质相似, 表现出窄带隙半导体的性质. 基于密度泛函理论的杂化泛函 (HSE06) 计算, Li 等人得到了 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的能带结构^[26], 如图 12(c) 所示, 体系具有明显的间接带隙半导体性, 带隙值为 0.46 eV. 此外, Debbichi 等人利用第一性原理计算出 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的带隙值为 0.21 eV (GGA 值) 和 0.70 eV (GW 值), 进一步证实了 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 是一种具有窄带隙的半导体材料^[40].

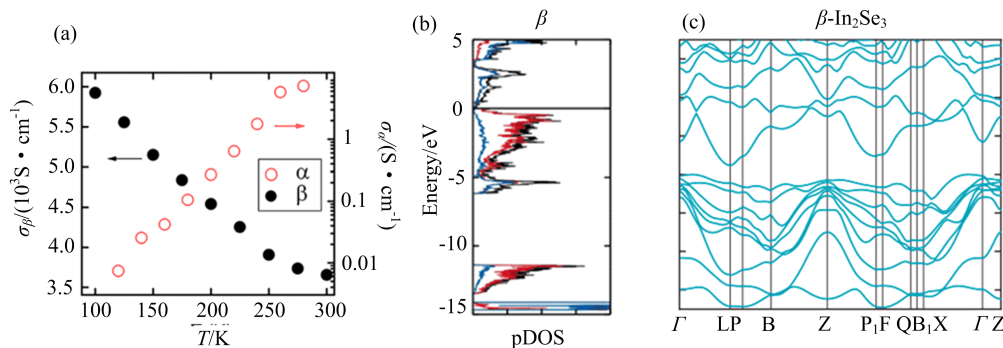


图 12 (a) $\alpha-\text{In}_2\text{Se}_3$ 、 $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 电导率随温度的变化关系^[39], 红色与黑色圆圈分别表示 α 相与 β 相; (b) $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的电子态密度^[25], 其中红色线条表示 Se 原子的贡献, 蓝色线条表示 In 原子的贡献; (c) $\beta-\text{In}_2\text{Se}_3$ 的能带结构^[26]

γ - In_2Se_3 在室温下是一种含有本征空位的半导体材料^[41-42], 实验上测得其带隙为 1.9 eV, 如图 13(a)所示. γ - In_2Se_3 的本征载流子浓度很低, 大约为 10^{16} cm^{-3} ; 通过 Li 离子掺杂, 载流子浓度可显著提高至 $1.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ^[43]. γ - In_2Se_3 的电阻率为 $2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, 可与许多传统的高阻薄膜材料相媲美^[44]. 图 13(b)和(c)给出了第一性原理计算的 γ - In_2Se_3 的能带结构与态密度, 从中我们可以看出, Γ 点处具有 1.0 eV 的直接带隙, 导带底能带色散较为

陡峭, 而价带顶较为平缓. 电子输运主要来自 In 原子的 s 轨道和 Se 原子的 p 轨道之间的强耦合, 而空穴输运主要由 Se 原子的 p 轨道贡献. 图 13(d)展示了 γ - In_2Se_3 电子局域函数(ELF)的三维图像, 选取的等值面分别为 $\text{ELF} = 0.8$ 和 $\text{ELF} = 0.9$. 可以看出, 在 Se^{2-} 附近有一个叶状分布的非对称局域电子云, 孤对电子围绕在其周围, 可以预见 γ - In_2Se_3 会有较低电子热导率^[19].

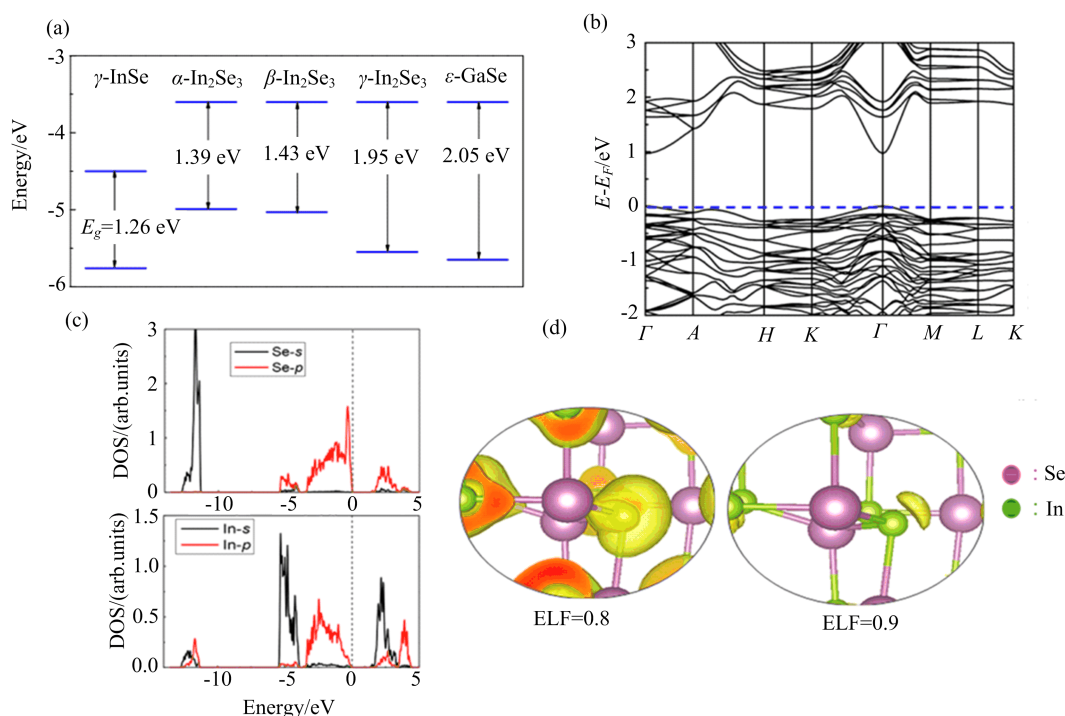


图 13 (a) α - In_2Se_3 、 β - In_2Se_3 、 γ - In_2Se_3 的能带排列示意图^[29]; (b) γ - In_2Se_3 的能带结构; (c) γ - In_2Se_3 的分波态密度; (d) γ - In_2Se_3 电子局域函数的三维图像, 其中等值面分别取为 0.8 和 0.9^[19]

3.3 δ - In_2Se_3 和 κ - In_2Se_3 的电子特性

实验表明, δ - In_2Se_3 是一种不稳定的高温晶体, 而 κ - In_2Se_3 也是一种亚稳晶体 (实验上仅合成了 κ - In_2Se_3 纳米线)^[45]. 2018 年, Li 等人基于密度泛函理论计算了 δ - In_2Se_3 的能带结构. 如图 14(a)所示, 杂化泛函给出 δ - In_2Se_3 的带隙值较小, 仅为 0.32 eV. 其导带底位于 M 点, 价带顶位于 Γ -K 方向靠近 Γ 点的位置. 导带底附近的能态主要由 In 原子的 s 轨道贡献, 价带顶附近主要由 Se 原子的 p 轨道贡献. 2019 年, Jiang 等人利用热注法 (a hot-in-

jection method) 首次成功制备了 κ - In_2Se_3 片层^[46], 其电阻率为 $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}$, 与 γ - In_2Se_3 相比小了两个数量级. 如图 14(c)所示, 本征 κ - In_2Se_3 的带隙值约为 1.55 eV, 具有潜在的光电应用价值. 为了进一步提高 κ - In_2Se_3 的光电性能, Jiang 等人利用超声波法将其与 MoS_2 片层组合, 形成了 II 型 vdW 异质结, 图 14(d)给出了它们能带排列情况.

作为总结, 表 2 列出了 α 、 β 、 γ 、 δ 和 κ 等五种不同结构 In_2Se_3 的带隙值与电阻率.

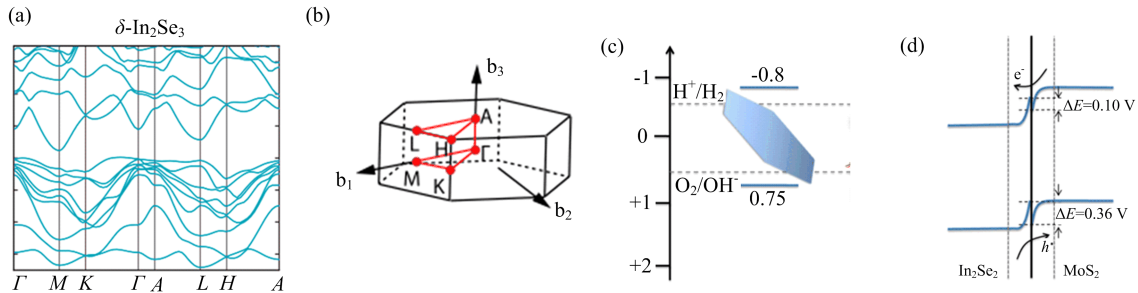


图 14 (a) δ - In_2Se_3 的能带结构; (b) δ - In_2Se_3 第一布里渊区中的高对称点^[26]; (c) 实验测得的 κ - In_2Se_3 带隙示意图; (d) κ - In_2Se_3 与 MoS_2 的能带排列示意图^[46]

表 2 五种不同 In_2Se_3 化合物的带隙值与电阻率

	α	β	γ	δ	κ
E_g / eV	1.10~1.42	0.2~0.7	1.0~1.9	0.32	1.55
$\rho / \Omega \cdot \text{cm}$	$10^3 \sim 10^5$	$10 \sim 10^3$	$10^4 \sim 10^7$	/	$10^2 \sim 10^5$

4 总结与展望

硒化合物一直以来都是半导体材料领域的研究热点,其中 In_2Se_3 天然具有五个物相,各相均是由 Se-In-Se-In-Se 五原子层为结构单元的层状结构,不同相之间的晶体结构和晶格参数差异较为明显. 总的说来,各相 In_2Se_3 电子带隙分布在 0.2~1.9 eV 的范围,它们通常都表现出 n 型半导体性质. 其光学带隙适中,铁电性质优异,在半导体器件上具有十分诱人的应用前景.

除了晶体结构与电子特性,目前 In_2Se_3 研究的重点是它们的铁电与光电性质,而对其热电输运性质的研究鲜有报道. 最近,我们课题组结合第一性原理和玻尔兹曼输运理论,系统考察了 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 的电子、声子、热电性质. 杂化泛函计算发现, $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 具有较小的电子带隙,费米能级附近的价带呈现出多能谷特征,简并度较高,从而有利于大幅度提高它的功率因子. 图 15 给出了 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 的声子谱与晶格热导率,可以看出声子谱没有虚频,说明体系是动力学稳定的. 声子谱的截止频率为 250 cm^{-1} , 低于其它硒化合物,而且声学支与光学支

之间没有带隙,同时低频的光学支与声学支发生了强烈的杂化,所有这些都表明 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 具有较低的晶格热导率. 我们的计算发现 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 沿 z 方向的晶格热导率仅为 0.68 W/mK , 低于另一类具有优异热电性能的硒化合物 In_4Se_3 (1.00 W/mK)^[47]. 较大的功率因子和极低的热导率预示着 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 可能具有良好的热电性能. 图 16 给出了温度为 550 K 时 n 型 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 沿 z 方向的电输运系数(电导率、Seebeck 系数、功率因子、 ZT 值)随载流子浓度变化的关系. 可以看出,当载流子浓度为 $5.8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时,体系的 ZT 值可以优化到 3.0, 远高于其它硒化合物比如 InSe ^[48] 和 In_4Se_3 ^[5]. 表 3 列出了 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 的最优 ZT 值对应的电、热输运系数. 需要说明的是,我们在计算这些电输运系数时,载流子弛豫时间是由简单的形变势理论给出. 为了更加精确地预测体系的热电性能,我们还可以采取较为复杂的电声耦合矩阵元方法处理载流子弛豫时间,这部分工作目前正在进行之中. 总之,我们的理论计算表明, In_2Se_3 家族具有潜在的热电应用可能,值得我们进一步深入探索.

表 3 温度为 550 K 时 $3\text{R-}\alpha$ - In_2Se_3 化合物的电、热输运系数及 ZT 值

	$n(\text{cm}^{-3})$	$\mu(\text{eV})$	$ S (\mu\text{V/K})$	$\sigma(\text{S/m})$	Lorenz constant	$\kappa_l + \kappa_e(\text{W/m} \cdot \text{K})$	$PF(\text{mW/m} \cdot \text{K}^2)$	ZT
x - p	3.8×10^{20}	-0.612	216.1	7.1×10^4	1.7×10^{-8}	$2.40 + 0.74$	3.311	0.58
x - n	2.2×10^{18}	0.469	227.9	9.7×10^4	2.1×10^{-8}	$2.40 + 1.01$	5.022	0.81
z - p	2.0×10^{20}	-0.576	296.9	3.5×10^4	1.8×10^{-8}	$0.37 + 0.47$	3.052	2.00
z - n	5.8×10^{17}	0.395	340.8	4.5×10^4	2.1×10^{-8}	$0.37 + 0.58$	5.238	3.02

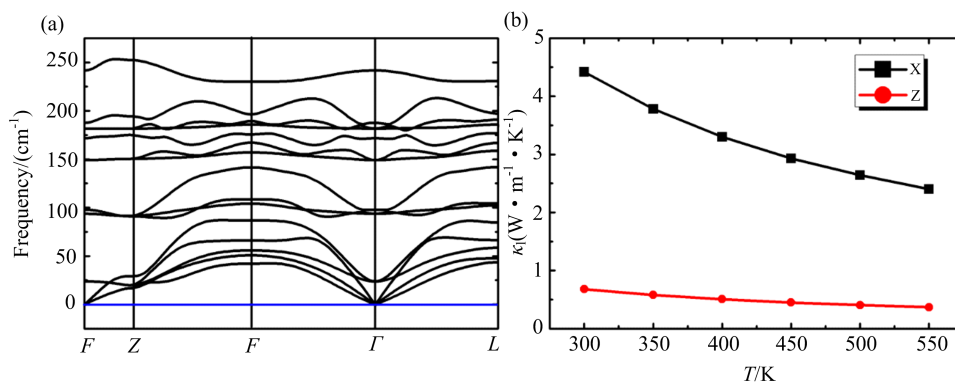


图 15 (a) 3R- α -In₂Se₃ 的声子谱; (b) 3R- α -In₂Se₃ 的晶格热导率随温度的变化关系

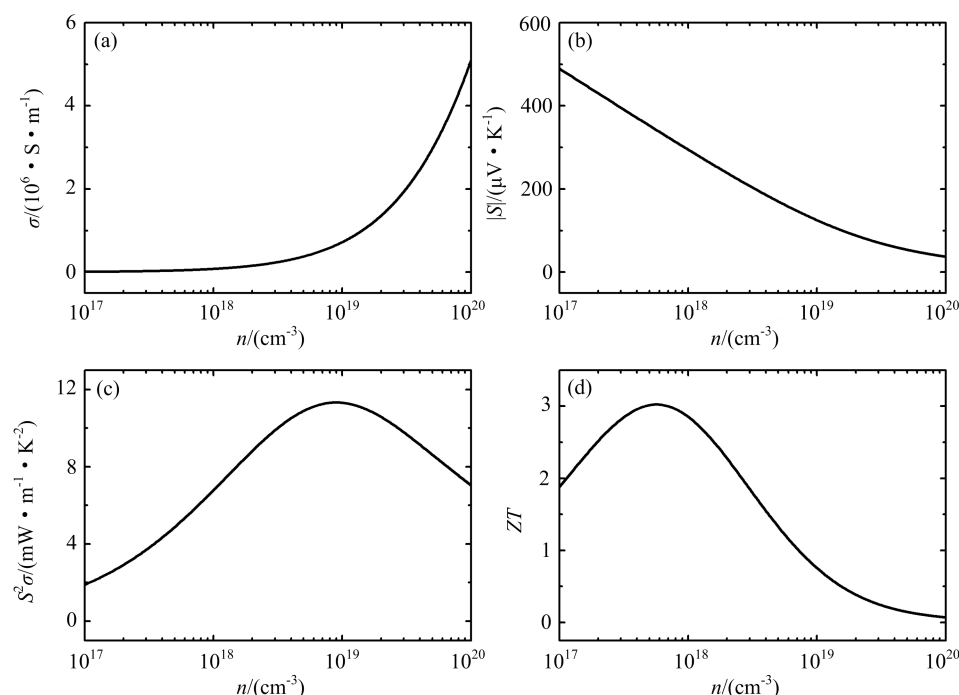


图 16 温度为 550 K 时, n 型 3R- α -In₂Se₃ 沿 z 方向的 (a) 电导率; (b) 塞贝克系数; (c) 功率因子; (d) ZT 值随载流子浓度的变化关系

致谢

本文热电性能的数值计算工作是在武汉大学超算中心的高性能服务器上完成的。

参 考 文 献

- [1] P. Mathewaran, K. R. Saravana, et al., *Vacuum*, **85** (2011), 820.
- [2] F. Qasrawi, *Thin Solid Films*, **524** (2006), 267.
- [3] K. H. Park, K. Jang, S. Kim, H. J. Kim, S. U. Son, *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006), 14780.
- [4] Y. B. Lovsomyj, M. Klinke, E. Cai, I. Rodriguez, J. D. Zhang, et al., *Appl. Phys. Lett.*, **92** (2008), 122107.
- [5] J. S. Rhyee, K. H. Lee, S. M. Lee, E. Cho, S. Kim, E. Lee, Y. S. Kwon, J. H. Shim, G. Kotliar, *Nature*, **459** (2009), 965.
- [6] R. O. Stanford, *Phys. Rev. Lett.*, **21** (1968), 1450.
- [7] A. Segura, J. P. Guesdon, J. M. Besson, A. Chevy, *J. Appl. Phys.*, **54** (1983), 876.
- [8] C. Julien, M. Eddrief, K. Kambas, M. Balkanski, *Thin Solid Films*, **137** (1986), 27.
- [9] B. Yu, S. Ju, X. H. Sun, G. Ng, T. D. Nguyen, D. B. Janes, M. Meyyappan, *Appl. Phys. Lett.*, **91** (2007), 133119.
- [10] H. Okamoto, *J. Phase. Equilib. Diff.*, **25** (2004), 2.
- [11] X. Tao, Y. Gu, *Nano Lett.*, **13** (2013), 3501.

- [12] K. Lai, H. Peng, W. Kundhikanjana, D. T. Schoen, C. Xie, S. Meister, Y. Cui, M. A. Kelly, *Nano Lett.*, **9** (2009), 1265.
- [13] R. Lewandowska, R. Bacewicz, J. Filipowicz, W. Paszkowicz, *Mater. Res. Bull.*, **36** (2001), 2577.
- [14] J. O. Island, S. I. Blanter, M. Buscema, H. J. S. van der Zant, A. Castellanos — Gomez, *Nano Lett.*, **15** (2015), 7853.
- [15] W. J. Ding, J. B. Zhu, Z. Wang, Y. F. Gao, D. Xiao, Y. Gu, Z. Y. Zhang, W. G. Zhu, *Nat. Commun.*, **8** (2017), 14956.
- [16] F. Xue, W. J. Hu, K. Lee, L. Lu, J. W. Zhang, H. Tang, A. Han, W. Hsu, S. Tu, W. Chang, C. Lien, J. He, Z. D. Zhang, L. Li, X. X. Zhang, *Adv. Funct. Mater.*, **28** (2018), 1803738.
- [17] S. Y. Wan, Y. Li, X. Y. Mao, W. G. Zhu, H. L. Zeng, *Nanoscale*, **10** (2018), 14885.
- [18] C. J. Cui, W. J. Hu, X. X. Yan, C. Addiego, W. P. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Z. Li, Y. C. Cheng, et al., *Nano Lett.*, **18** (2018), 1253.
- [19] J. L. Cui, H. Peng, Z. L. Song, Z. L. Du, Y. M. Chao, G. Chen, *Chem. Mater.*, **29** (2017), 7467.
- [20] F. Xue, J. W. Zhang, W. J. Hu, W. Hsu, A. Han, S. Leung, J. Huang, Y. Wan, et al., *ACS Nano*, **12** (2018), 4976.
- [21] R. B. Jacobs — Gedrim, M. Shanmugam, N. Jain, C. A. Durcan, M. T. Murphy, T. M. Murray, R. J. Matyi, R. L. Moore, B. Yu, *ACS Nano*, **8** (2014), 514.
- [22] G. Wu, X. Wang, P. Wang, H. Huang, Y. Chen, S. Sun, H. Shen, T. Lin, J. Wang, S. Zhang, *Nanotechnology*, **27** (2016), 364002.
- [23] J. O. Island, S. I. Blanter, M. Buscema, H. S. J. VanDerZant, A. Castellanos — Gomez, *Nano Lett.*, **15** (2015), 7853.
- [24] S. Popovic, A. Tonejc, B. Grzeta — Plenkovic, B. Celustka, R. Trojko, *J. Appl. Cryst.*, **12** (1979), 416.
- [25] K. Michael, M. K. Philipp, M. Alexander, M. Joachim, E. Ulli, W. Matthias, D. Richard, *Inorg. Chem.*, **57** (2018), 11775.
- [26] W. Li, F. P. Sabino, F. C. Lima, T. S. Wang, H. M. Roberto, J. Anderson, *Phys. Rev. B.*, **98** (2018), 165134.
- [27] T. Zhai, X. S. Fang, M. Y. Liao, X. Xu, L. Li, B. Liu, Y. Koide, Y. Ma, J. N. Yao, Y. Bando, D. Golberg, *ACS nano*, **4** (2010), 1596.
- [28] T. Zhai, Y. Ma, L. Li, X. S. Fang, M. Y. Liao, Y. Koide, J. N. Yao, Y. Bando, D. Golberg, *J. Mater. Chem.*, **20** (2010), 6630.
- [29] B. Nilanthi, D. S. Elisabeth, F. S. Emily, R. K. Zakhar, D. K. Zakhar, E. Laurence, P. Amelia, H. B. Peter, *2D Mater.*, **5** (2018), 035026.
- [30] J. Liu, S. T. Pantelides, *2D Mater.*, **6** (2019), 025001.
- [31] M. R. Anya, M. Elham, W. G. Zhu, Y. Gu, D. M. Mathew, *High Pressure Research*, **36** (2016), 549.
- [32] A. Pfizner, H. D. Lutz, *J. Solid State Chem.*, **124** (1996), 305.
- [33] Y. Yan, S. S. Li, Y. X. Ji, L. Liu, C. P. Yan, Y. Zhang, Z. Yu, Y. Zhao, *Mater. Lett.*, **109** (2013), 291.
- [34] C. H. Groot, J. S. Moodera, *J. Appl. Phys.*, **89** (2001), 4336.
- [35] J. Jasinski, W. Swider, J. Washburn, Z. L. Weber, *Appl. Phys. Lett.*, **81** (2002), 4356.
- [36] J. L. Cui, L. Wang, Z. L. Du, P. Z. Ying, Y. Deng, *J. Mater. Chem. C.*, **3** (2015), 9069.
- [37] H. W. Ji, A. Reijnders, T. Liang, L. M. Schoop, K. S. Burch, N. P. Ong, R. J. Cava, *Mater. Res. Bull.*, **48** (2013), 2517.
- [38] F. Ke, C. L. Liu, Y. Gao, J. K. Zhang, D. Y. Tan, Y. H. Han, Y. Z. Ma, J. F. Shu, W. Yang, B. Chen, H. Mao, X. Chen, C. X. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, **104** (2014), 212102.
- [39] J. Igo, S. W. Zhou, Z. G. Yu, P. A. Oliver, F. Zhao, Y. Gu, *J. Phys. Chem. C.*, **122** (2018), 22849.
- [40] L. Debbichi, O. Eriksson, S. Lebegue, *J. Phys. Chem. Lett.*, **6** (2015), 3098.
- [41] S. Marsillac, A. M. Combot — Marie, J. C. Bernede, A. Conan, *Thin Solid Films*, **288** (1996), 14.
- [42] Y. Yan, S. S. Li, Y. X. Ji, L. Liu, C. P. Yan, Y. Zhang, Z. Yu, Y. Zhao, *Mater. Lett.*, **109** (2013), 291.
- [43] C. Julien, M. Balkanski, *Mater. Sci. Eng. B.*, **38** (1996), 1.
- [44] J. C. Bernede, S. Marsillac, A. Conan, *Mater. Chem. Phys.*, **48** (1997), 5.
- [45] Y. Li, J. Gao, Q. Li, M. Peng, X. Sun, Y. Li, G. Yuan, W. Wen, M. Meyyappan, *J. Mater. Chem.*, **21** (2011), 6944.
- [46] Y. Jiang, Q. Wang, L. Han, X. Y. Zhang, L. X. Jiang, Z. Z. Wu, Y. Q. Lai, D. Z. Wang, F. Y. Liu, *Chem. Eng. J.*, **358** (2019), 752.
- [47] X. Shi, J. Y. Cho, R. S. James, J. H. Yang, H. Wang, *Appl. Phys. Lett.*, **96** (2010), 162108.
- [48] N. T. Hung, A. R. T. Nugraha, T. Yang, Z. D. Zhang, R. Saito, *J. Appl. Phys.*, **125** (2019), 082502.
- [49] J. Ye, S. Soeda, Y. Nakamura, O. Nittono, *J. Appl. Phys.*, **37** (1998), 4264.
- [50] K. Osamura, Y. Murakami, Y. Tomiie, *J. Phys. Soc.*, **21** (1966), 1848.
- [51] H. D. Lutz, M. Fischer, H. P. Baldus, R. Blachnik, J. Less. Common. Met., **83** (1988), 143.