

BiN/BAs 范德华异质结光电特性的理论计算研究

王伟慧¹, 冯 振^{2,3}, 李程岩², 贾丰春², 郭战永², 宛利鹏²

(1. 河南工学院 理学部, 河南 新乡 453003; 2. 河南工学院 材料科学与工程学院, 河南 新乡 453003;
3. 河南师范大学 化学化工学院, 河南 新乡 453007)

摘要: 随着光电技术的飞速发展, 二维范德华异质结光电器件因其独特的物理性质和潜在的应用价值引起了广泛关注。文章采用理论计算方法设计了 BiN/BAs 范德华异质结, 分析了异质结的原子结构、热力学稳定性和光电性质。研究表明, BiN 和 BAs 可形成典型的二维 BiN/BAs 范德华异质结。异质结中, 由于 BiN 是间接半导体, 而 BAs 为直接半导体, 因此整体表现出间接半导体的特性。异质结中的 BAs 向 BiN 提供电子形成内建电场, 这种层间耦合作用增强了 BiN/BAs 异质结的光吸收和光反射性质, 减弱了光透射性质。这项研究可为制备高效光电器件提供新思路。

关键词: BiN; BAs; 范德华异质结; 光电器件; 理论计算

中图分类号: O469

文献标志码: A

文章编号: 2096-7772-(2025)03-0028-06

0 引言

二维材料因其优异的光电特性受到了科研工作者的广泛关注。2004 年曼彻斯特大学研究团队在实验中成功剥离出石墨烯, 该研究成果使科学界对二维材料的认识和研究进入了一个全新的阶段, 许多新型二维材料被发现并被成功制备出来, 如类石墨烯、六方氮化硼和二维氮化镓等。这些二维材料在应用中表现出新颖的电子、热力和光电特性^[1], 但是单层二维材料的性能有非常大的局限性, 如石墨烯的零带隙结构限制了其在电子器件领域的应用^[2]; 单层二维材料弯曲刚度低, 受几何约束易面外变形, 影响电和热效能。

将不同二维材料垂直堆叠在一起搭建成范德华异质结, 不仅能提高组成材料的性能, 还能使组成材料表现出新颖的特性^[3], 同时也为二维材料针对现代纳米器件的开发应用提供了新平台, 例如 HfSeX(X=S, Se)/石墨烯范德华异质结不仅能够打开石墨烯的带隙, 而且还能够增强石墨烯的光吸收和光电转换效率, 为光电和场效应晶体管器件的设计提供了有价值的理论指导^[4]。二维 MoS₂ 与 GaN 堆叠成 MoS₂/GaN 异质结^[5], 势垒高度 0.50 eV, 暗态呈二极管特征, 光电特性优异,

已被用于制造二极管。这些新奇的二维材料体系为构造新型光电器件开辟了新途径。

氮化铍材料在有效质量、态密度、开态电流、亚阈值摆幅等方面表现优异, 在新一代微纳电子器件的发展进程中发挥了关键作用^[6-7]。砷化硼具有良好的光学性质和超高晶格热导率, 其室温热导率超过 2000 W m⁻¹ K⁻¹, 被认为是可以替代金刚石的集成电路热管理材料^[8]。本文着重以 BiN 作为研究对象, 设计了 BiN 与 BAs 的范德华异质结, 并构建了六种不同的 BiN/BAs 异质结。从中筛选出一种结构稳定的异质结后, 深入探究了其电子结构与光电性质, 为基于 BiN/BAs 范德华异质结的光电器件设计提供有价值的指导与参考。

1 计算方法

本研究运用基于密度泛函理论第一性原理的从头计算方法, 对二维 BiN、BAs 及其异质结进行了原子结构优化与电子结构分析^[9]。利用广义梯度近似与 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函描述电子间的交换相关势。采用 Grimme-D3 来描述 BiN 和 BAs 之间的范德华相互作用。为确保模拟数据的精度, 设置平面波截断

收稿日期: 2024-06-10

基金项目: 河南省高等学校重点科研项目 (25B480008); 河南省青年自然科学基金 (232300420365); 河南省中央引导地方科技发展资金项目 (Z20241471072)

第一作者简介: 王伟慧 (1986—), 女, 河南新乡人, 助教, 硕士, 主要从事数学物理及计算数学研究。

能为 500 eV, 能量收敛设为 10^{-7} eV, 原子力收敛设为 0.01 eV/Å。

2 结果与讨论

2.1 结构和稳定性

本文首先研究了 BiN 和 BAs 单分子层的几何结构和电子性质。优化后的二维单层 BiN 结构如图 1 (a) 所示, BiN 为六角原胞结构, 空间群为 P3m1, 这与 β -Bi

结构相似。每个六角原胞包含 1 个 Bi 原子和 1 个 N 原子, 晶格常数为 3.47 Å, Bi-N 键长为 2.26 Å, 铋原子和氮原子不在同一平面上, 为褶皱平面^[10]。优化后的 BAs 结构如图 1 (b) 所示, 六角原胞优化的晶格参数为 3.39 Å, 硼原子为第二周期第 III A 族元素, 砷为第四周期第 V A 族元素, 均为非金属元素, 通过共用电子对形成共价键连接, B-As 键长为 1.96 Å, 为处于同一平面类似于石墨烯的蜂窝结构^[11]。

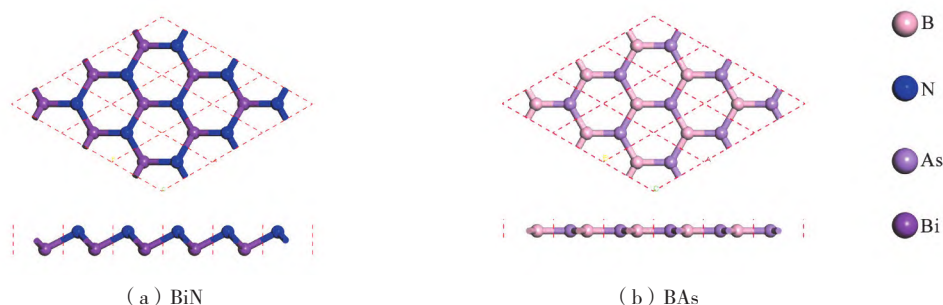


图 1 BiN 和 BAs 单分子层的顶视图和侧视图

一般情况下, 当两种材料的晶格常数不同, 形成异质结时会出现晶格失配。但较小的晶格失配率意味着两种晶格之间的差异相对较小, 这样在生长过程中, 产生的应力可以通过弹性形变等方式来释放, 从而形成比较稳定的结构。通常构成异质结的单层材料的晶格失配率小于 5% 就可以实现稳定存在^[12]。

优化后 BiN 的晶格常数 (3.47 Å) 和 BAs 的晶格

常数 (3.39 Å) 相差仅为 0.08 Å, 晶格失配率为 2.33%, 基于这样微小的晶格常数差异以及相对较低的晶格失配率, 使得 BiN 和 BAs 具备了形成范德华异质结的良好条件。此外不同的堆叠方式也使异质结呈现出不同的性质, 因此, 通过平移和旋转得到了 6 种不同堆叠方式的 BiN/BAs 异质结, 分别标记为 AA、AB、AC、AD、AE 和 AF, 如图 2 所示。

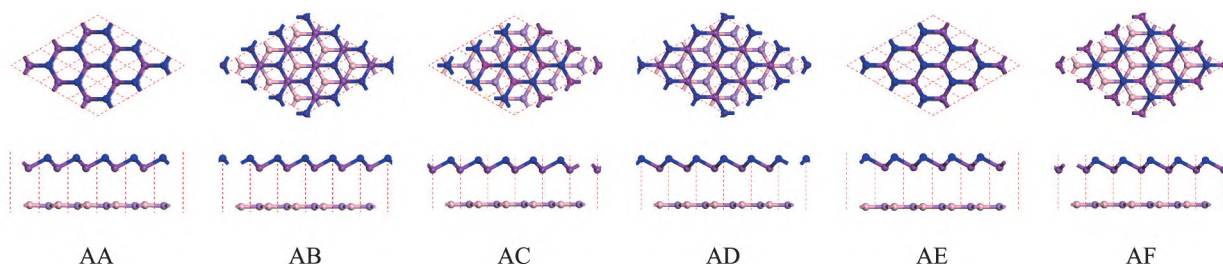


图 2 六种不同堆叠形式的 BiN/BAs 异质结的顶视图和侧视图

首先通过超算计算出 6 种不同堆叠方式的 BiN/BAs 异质结的总能量 E_{tot} , 分别为 -21.359 eV、-21.313 eV、-21.377 eV、-21.336 eV、-21.325 eV 和 -21.378 eV。总能量是组成异质结各原子之间相互作用能的总和, 当总能量较低时, 意味着原子间的结合方式使得系统处于一种相对稳定的构型, 原子间的键合较强, 不易发生解离或重构, 从而表现出较高的稳定性。

为了获得更稳定的 BiN/BAs 范德华异质结, 用以下公式计算结合能 (E_b):

$$E_b = E_{\text{BiN/BAs}} - E_{\text{BiN}} - E_{\text{BAs}}$$

其中 $E_{\text{BiN/BAs}}$ 、 E_{BiN} 和 E_{BAs} 分别代表 BiN/BAs 范德华异质结、BiN 单层和 BAs 单层的总能量。计算结果如表 1 所示, 不同堆叠形式下六种异质结的结合能分别为 -0.302 eV、-0.256 eV、-0.320 eV、-0.279 eV、-0.268 eV 和 -0.321 eV, 均为负值, 表明这些结构都可以稳定存在。此外, 还分析了六种异质结的层间距离 h 、Bi-N 键和 B-As 键的键长。从表 1 中可以看出, 在不同的堆叠形式下, 键长没有发生明显的改变, 表明异

质结仅出现了细微的原子重排现象。通常情况下,总能量越低,异质结结合能的数值越负,异质结的稳定性越高^[13]。在六种异质结构中,AF 构型结合能最小,总能量也最小,所以 AF 异质结构最稳定,其 Bi-N 键

(2.241 Å) 和 B-As 键 (1.980 Å) 的键长与对应的单层材料 (Bi-N 键长为 2.26 Å, B-As 键键长为 1.96 Å) 相差不大^[14-15]。下文将重点分析 AF 异质结的特性。

表 1 BiN/BAs 异质结的总能量 E_{tot} 、结合能 E_b 、层间距离 h 、键长 $d_{\text{Bi-N}}$ 和键长 $d_{\text{B-As}}$

	AA	AB	AC	AD	AE	AF
E_{tot} (eV)	-21.359	-21.313	-21.377	-21.336	-21.325	-21.378
E_b (eV)	-0.302	-0.256	-0.320	-0.279	-0.268	-0.321
h (Å)	3.785	4.144	3.712	3.928	4.060	3.740
$d_{\text{Bi-N}}$ (Å)	2.241	2.244	2.239	2.241	2.243	2.241
$d_{\text{B-As}}$ (Å)	1.981	1.981	1.980	1.980	1.980	1.980

为进一步验证 AF 异质结的稳定性,构造了包含 72 个原子的矩形晶胞,并在 500 K 温度下进行了 3000 fs 分子动力学模拟,结果如图 3 所示。从图 3 (a) 可以看出,温度在 300—700 K 的范围内波动,没有明显的上升或下降趋势,主要集中在 500 K 附近波动,表明系统温度处于相对动态平衡状态。能量在 -340 — -333 eV 之间波动,且能量变化率仅为 2%,随着时间推移,能量波动幅度逐渐减小并趋于稳定,结果表明该材料具有良好的热稳定性。图 3 (b) 是经过 3000 fs 分子动力学模拟后 BiN/BAs 异质结的顶视图和侧视图,BAAs 基本保持原有的二维平面状态,展示出较好的异

质结构稳定性。

图 3 (c) 展示了 BiN/BAs 异质结在 3000 fs 分子动力学模拟过程中 Bi-N 键和 B-As 键的键长变化情况,Bi-N 键键长在 2.05 — 2.60 Å 之间变化,B-As 键键长在 1.90 — 2.15 Å 之间变化,与优化前基本没有差别,这也说明二者之间主要是较弱的范德华相互作用。这种变化不仅可以缓冲原子间的相互作用力,使之重新分布,还能有效缓冲外界的影响,从而维持了异质结构的稳定性。这表明异质结构中 Bi-N 键和 B-As 键键长适度变化对 BiN/BAs 异质结的结构稳固起到了积极作用。

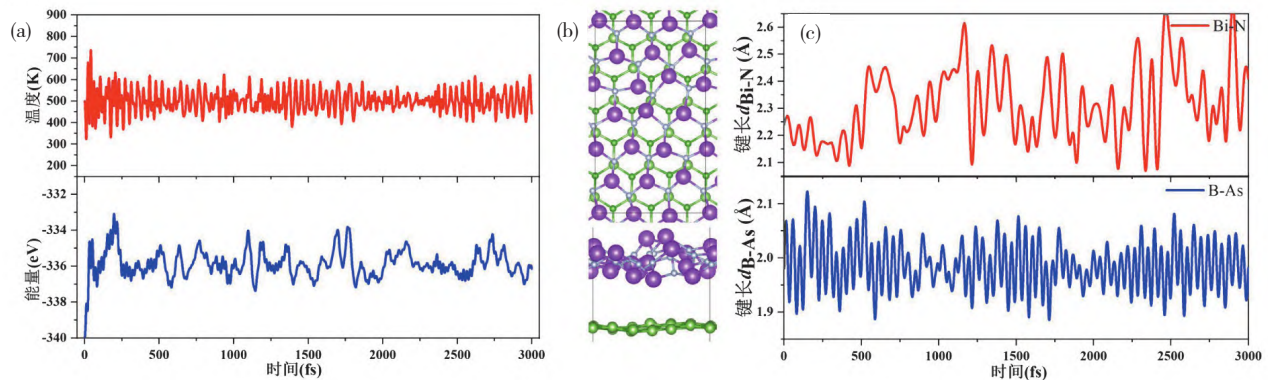


图 3 分子动力学模拟 BiN/BAs 异质结的 (a) 温度能量变化, (b) 原子结构, (c) Bi-N 和 B-As 键长变化

2.2 电子性质

图 4 (a) 是单层二维 BiN 材料的能带结构,其导带底位于 Γ 点,而价带顶位于 Γ 点和 K 点之间的 D 点,可见 BiN 是间接带隙半导体材料,带隙为 0.748 eV。如图 4 (b) 所示,二维 BAAs 材料的导带底和价带顶均位于 K 点,表现出带隙为 0.749 eV 的直接带隙半导体性质^[16]。

BiN/BAs 异质结的能带结构如图 4 (c) 所示,呈现出与 BiN 类似的间接带隙半导体性质,异质结的导带底位于 K 点,价带顶位于 K 与 Γ 点之间的 F 点。异质结的带隙为 0.277 eV,均小于本征 BiN 和 BAAs 材料的带隙,较小的带隙值将可吸收光谱向长波方向扩展,能吸收红外等更低能量波段的光,扩大了对光的吸收范围,提高了对不同波长光的利用效率^[17]。

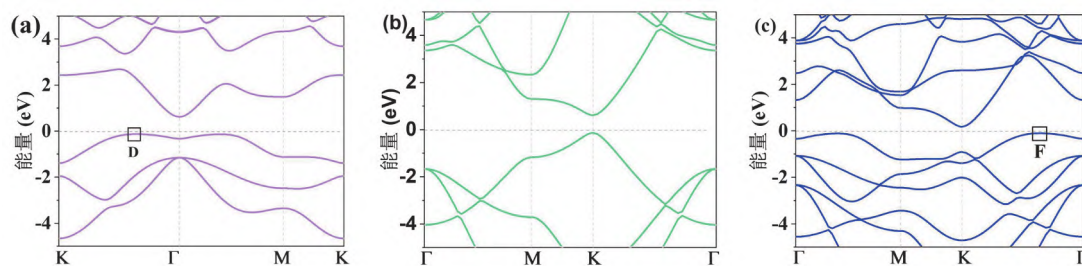


图4 (a) BiN、(b) BAs 和 (c) BiN/BAs 异质结的能带结构

为了研究 BiN 和 BAs 之间的电荷转移情况, 计算了 BiN/BAs 异质结的平面平均电荷密度差, 计算公式如下:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{BiN/BAs}} - \rho_{\text{BiN}} - \rho_{\text{BAs}}$$

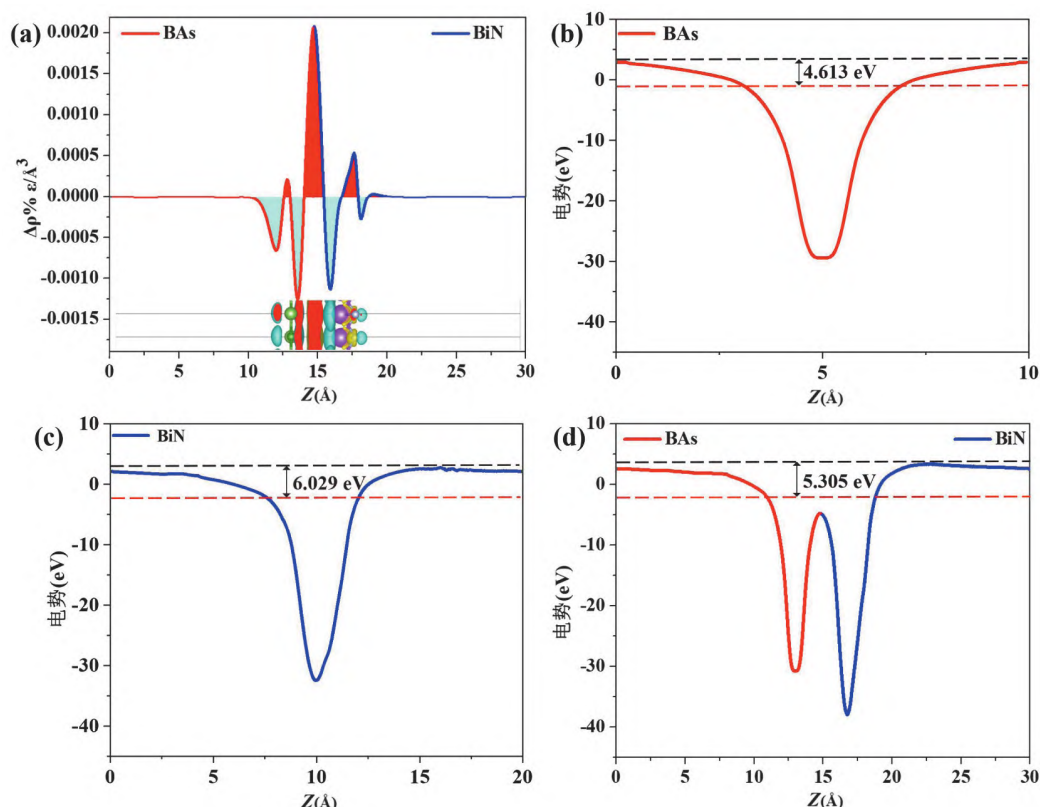
其中, $\rho_{\text{BiN/BAs}}$ 、 ρ_{BiN} 和 ρ_{BAs} 分别为 BiN/BAs 异质结、BiN 和 BAs 单分子层沿 Z 方向的电荷密度。如图 5 (a) 所示, $\Delta\rho$ 的正值代表电子的积累 (用红色区域表示), $\Delta\rho$ 的负值代表空穴的积累 (用青色区域表示)。因此, 电子主要集中在 BiN 附近。Bader 电荷分析表明, BAs 将 $0.989 e$ 转移到 BiN 材料上, 二者之间将形成有效的内建电场。

为分析 BiN/BAs 异质结的界面电荷转移起因, 计算了 BiN 和 BAs 材料沿 Z 方向的静电势, 异质结中功函数的差异是单层材料间发生电荷转移的关键因素^[18],

功函数公式:

$$W_f = E_{\text{vac}} - E_f$$

式中, E_{vac} 为真空能级, E_f 为相应体系的费米能级。如图 5 所示, 黑色虚线表示真空能级所在的位置, 红色虚线表示所计算的费米能级的位置。单层的 BiN 和 BAs 的功函数分别为 6.029 eV 和 4.613 eV , BiN/BAs 异质结的功函数为 5.305 eV , 功函数大的材料对电子的束缚能力强, 因此电子从 BAs 流向 BiN, BAs 失去电子而带正电, BiN 获得电子而带负电。这样在界面附近就形成了一个电荷分布梯度, 产生了电位差。电位差的存在将驱动界面附近的电子定向移动, 直到两侧的费米能级持平。此时, 在界面处就形成了一个从 BAs 指向 BiN 的内建电场, 进而加速光生电荷的有效分离^[19]。


 图5 (a) BiN/BAs 异质结沿 Z 方向的电荷密度差, (b) BAs 的功函数, (c) BiN 的功函数, (d) BiN/BAs 异质结的功函数

2.3 光学性质

BiN、BA_s 和 BiN/BA_s 异质结的光学性质如图 6 所示。图 6 (a) 为 BiN、BA_s 和 BiN/BA_s 异质结的光吸收系数 (α) 变化曲线, 红色曲线代表单层二维 BA_s 材料的光吸收系数, 该材料的光吸收最高峰值出现于波长 210 nm 处, 对应的光吸收强度达 $2.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$; 蓝色曲线表示单层二维 BiN 材料的光吸收系数, 在波长 214 nm 处, BiN 存在一个最高吸收峰值 $1.6 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$; 绿色曲线表示 BiN/BA_s 异质结材料的光吸收系数, 其表现为更强的光吸收强度 $2.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 且光吸收最高峰处于 215 nm 波长位置。因此, BiN/BA_s 异质结由于层间耦合作用, 改善了光吸收带隙, 增强了光学吸收性质。

图 6 (b) 展示了 BiN、BA_s 以及 BiN/BA_s 异质结的

光反射系数(ρ)变化曲线, 其中, 光反射系数大小关系为: BiN/BA_s 异质结 > BA_s 单层 > BiN 单层, 说明 BiN/BA_s 异质结表现出比单一材料更优的光反射性质。

图 6 (c) 是 BiN、BA_s 和 BiN/BA_s 异质结的光透射系数 (τ) 变化曲线, BiN 的光透射系数 $8.3 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, BA_s 的光透射系数 $7.4 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, BiN/BA_s 异质结的光透射系数 $6.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ 。与单层材料相比, BiN/BA_s 异质结的光透过性有所下降, 表明其吸收的光能增多、透射的光能减少, 在光电转换效率上, 更多光能被吸收, 这对于太阳能电池等光电器件而言, 可产生更多电子-空穴对, 为电流产生提供更多载流子, 进而提高光电转换效率, 让光电器件能更高效地将光能转化为电能。

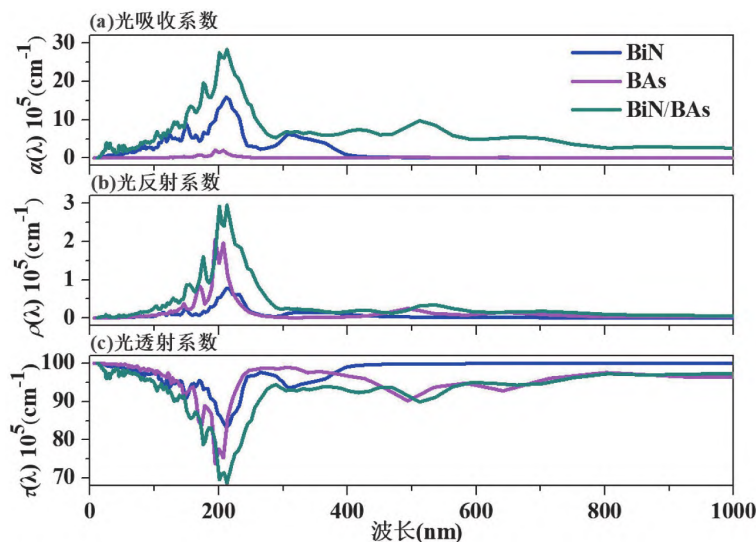


图 6 BiN、BA_s 和 BiN/BA_s 异质结的 (a) 光吸收系数、(b) 光反射系数和 (c) 光透射系数

3 结论

利用理论计算方法, 以单层 BiN 和单层 BA_s 设计了 BiN/BA_s 范德华异质结, 分析了异质结的原子结构、热力学稳定性和光电性质, 得出如下主要结论:

(1) 单层 BiN 和单层 BA_s 因其晶格常数失配率为 2.33%, 可形成典型的范德华异质结, 其在 500 K 温度下可保持良好的热稳定性。

(2) 单层 BiN 是带隙为 0.748 eV 的间接半导体, 单层 BA_s 是带隙为 0.749 eV 的直接半导体, 二者可形成带隙为 0.277 eV 的间接半导体异质结, BA_s 向 BiN 提供 0.989 e, 二者形成有效的内建电场, 加速了光生电荷的有效分离。

(3) BiN/BA_s 范德华异质结展现出卓越的光学性能。在光吸收方面, 吸收最高峰位于 215 nm 波长处,

其光吸收强度高达 $2.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 远超单层二维 BA_s 与 BiN。层间耦合作用优化了光吸收带隙, 极大地增强了光吸收能力, 可为光电器件高效捕获光能提供有力支撑; BiN/BA_s 异质结光反射系数大于 BA_s 单层与 BiN 单层, 呈现出更为出色的光反射性质, 有助于在特定光学场景中实现对光的有效调控; BiN/BA_s 异质结光透射系数为 $6.8 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$, 相较于 BiN 与 BA_s 单层有所降低, 这一优势为开发高灵敏度光电器件创造了有利的条件, 例如由于透射的光能减少, 吸收的光能增多, 光电探测器能更敏锐地感知到微弱光信号, 可检测到更低强度的光, 提升了光电器件对光信号变化的响应能力。

参考文献:

- [1] 查向浩, 安旭霞, 李飞星, 等. 二维纳米材料的研究进展 [J]. 化工新型材料, 2024, 1(4): 1-11.

- [2] HALLE J, MEHLER A, NEEL N, et al. Preparation of graphene bilayers on platinum by sequential chemical vapour deposition [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(6): 3140–3144.
- [3] 王颖, 杨传玺, 王小宁, 等. 二维光催化材料研究进展 [J]. *有色金属科学与工程*, 2021, 12(2): 30–42.
- [4] LUO Q, YIN S, SUN X, et al. Interlayer coupling and external electric field controllable electronic structures and Schottky contact of HfSeX (X = S, Se)/graphene van der Waals heterostructures[J]. *Diamond & Related Materials*, 2022, 128: 109223.
- [5] YU Y, FONG P., WANG S, et al. Fabrication of WS₂/GaN p–n junction by wafer–scale WS₂ thin film transfer[J]. *Scientific Reports*, 2016, 6(1): 37833.
- [6] ZHOU W, ZHANG S, GUO S, et al. Designing sub–10–nm Metal–Oxide–Semi–conductor Field–Effect Transistors via Ballistic Transport and Disparate Effective Mass: The Case of Two–Dimensional BiN [J]. *Physical Review Applied*, 2020, 13: 044066.
- [7] YANG C, CHEN M, LI S, et al. Coexistence of Ferroelectricity and Ferromagnetism in One–Dimensional SbN and BiN Nanowires[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13 (11): 13517–13523.
- [8] KANG J, LI M, WU H, et al. Experimental observation of high thermal conductivity in boron arsenide[J]. *Science*, 2018, 361(6402): 575–578.
- [9] HE Y, XU H, MA S, et al. Fabrication of mesoporous spherical silica nanoparticles and effects of synthesis conditions on particle mesostructure[J]. *Materials Letters*, 2014, 131: 361–365.
- [10] TAKHAR D, BIRAJDAR B, GHOSH R. Dual functionality of the BiN monolayer: unraveling its photocatalytic and piezocatalytic water splitting properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2024, 26: 16261–16272.
- [11] YE H, SHENG H, BAI D, et al. Strain and electric field tuned electronic properties of BAs/MoSe₂ van der Waals heterostructures for alternative electrodes and photovoltaic cell in photocatalysis[J]. *Physica E*, 2020, 120: 114055.
- [12] HU J S, DUAN W Y, HH H, et al. A promising strategy to tune the Schottky barrier of a MoS₂(1–x)Se_{2x}/graphene heterostructure by asymmetric Se doping [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2019, 7(25): 7798–7805.
- [13] ZHANG Z H, ZHANG Y, XIE Z F, et al. Tunable electronic properties of an Sb/InSe van der Waals heterostructure by electric field effects [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(10): 5627–5633.
- [14] CHEN P, ZHANG X, LIU B. Mechanically–Controllable Strong 2D Ferroelectricity and Optical Properties of Semiconducting BiN Monolayer[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(1): 58–63.
- [15] 王华敏, 刘新阳, 张洪, 等. 高热导率半导体立方砷化硼的研究进展 [J]. *功能材料与器件学报*, 2023, 29(5): 297–310.
- [16] 魏东. 磷化硼与石墨烯、砷化硼异质结电子结构研究 [D]. 新乡: 河南师范大学, 2022.
- [17] 郭瑞. 二维 AlAs/InSe 和 GeC/BAs 异质结电子性质的理论研究 [D]. 西安: 长安大学, 2023.
- [18] 秦筱. 基于第一性原理的锑烯 /GaTe 和锑烯 /MoX₂(X=S, Te) 范德华异质结材料特性研究 [D]. 西安: 西安电子科技大学, 2022.
- [19] 林属静. 二维 BAs/WSe₂ 范德华异质结热电性能的理论研究 [D]. 重庆: 西南大学, 2023.

Theoretical Calculation Research on the Optoelectronic Properties of BiN/BAs Van Der Waals Heterostructure

WANG Weihui¹, FENG Zhen^{2,3}, LI Chengyan², JIA Fengchun², GUO Zhanyong², YAN Lipeng²

(1. School of Science, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Henan Institute of Technology, Xinxiang 453003, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China)

Abstract: With the rapid development of optoelectronic technology, van der Waals heterostructure optoelectronic devices made of two–dimensional materials have attracted widespread attention due to their unique physical properties and potential application values. In this article, BiN/BAs van der Waals heterostructure are designed using theoretical calculation methods, and the atomic structure, thermodynamic stability, and optoelectronic properties of the heterojunction are analyzed. The research shows that BiN and BAs can form a typical two–dimensional BiN/BAs van der Waals heterostructure. In the heterojunction, since BiN is an indirect semiconductor and BAs is a direct semiconductor, it exhibits the characteristics of an indirect semiconductor as a whole. In the heterojunction, BAs donates electrons to BiN, forming a built–in electric field. This interlayer coupling effect enhances the light absorption and light reflection properties of the BiN/BAs heterostructure and weakens its light transmission property. This study provides new ideas for the preparation of high–efficiency optoelectronic materials.

Key words: BiN; BAs; van der Waals heterostructure; photoelectric device; theoretical calculation

(责任编辑 吕春红)