arXiv:2304.01148v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Apr 2023

计算堆叠揭示的范德华双层新兴性质

Sahar Pakdel, Asbjørn Rasmussen, Alireza Taghizadeh, Mads Kruse, Thomas Olsen, Kristian S. Thygesen[1]
[1] *CAMD, Computational Atomic-Scale Materials Design, Department of Physics, Technical University of Denmark, 2800 Kgs. Lyngby, Denmark.*(日期：2023年4月4日)

二维（2D）材料的堆垛已成为实现奇异物质量子态和调控电子性质的一种简便策略。然而，由层组合和堆叠序所定义的构型空间极其庞大，阻碍了相关研究超越原理验证阶段的发展。在此，我们采用密度泛函理论（DFT）工作流程，计算通过以不同构型堆叠1052种不同单层材料而构成的8451种同质双层材料的层间结合能。我们分析了247种实验已知范德华晶体的堆垛顺序，以验证该工作流程并确定可实现双层材料的判据。对于2586种最稳定的双层体系，我们计算了其一系列电子、磁学和振动性质，并探究其中的一般趋势与异常现象。我们发现大量双稳态双层材料，其磁态或电极化态取决于堆垛顺序，因此有望应用于滑移电子学。

过去十年间，二维材料领域发展迅猛，目前正影响着当代物理学的诸多领域，包括自旋电子学[1, 2], 谷电子学[3], 极化激元学[4], 非常规超导[5], 多铁性材料[6], 和量子光源[7]。尽管许多二维单层材料已在实验中得到广泛研究，其性质也已系统整理至计算数据库中[8, 9], ，但对二维多层结构的研究则零星得多。

晶胞共格同质双层（下文简称同质双层或双层材料）是一类定义明确且日益受到关注的二维多层材料。尽管它们与单层材料具有相同的布拉菲晶格，其点群对称性可能因堆垛顺序而异。这类定性差异会深刻影响材料的物理性质，并直接关系到其应用潜力[10–12]。例如，非易失性铁电存储器[13], 、谷霍尔效应[14], 和自发谷极化[15], 都需要反演对称性破缺的材料。即使单层材料具有中心对称性，同质双层中也可以实现这种对称性破缺。此外，由于存在范德华（vdW）间隙，双层材料的性质更易调控，例如双层 MoS_2[16, 17]、通过电控栅[18, 19]或压力[20], 切换双层 CrI_3 的磁态 ，以及双层 MoTe 中耦合的铁电性-超导性[21]。

近期有研究提出，范德华双层材料中的层自由度可能成为一种新型二维铁电体的基础[22–24]。随后，研究人员在六方氮化硼[25, 26]和过渡金属二硫族化合物（TMDs）[27–29]双层材料中证实了界面铁电性。在这些实验中，通过层间面内滑移，可以电切换具有不同面外极化的两种堆垛构型。除了面外铁电性之外，人们还可以设想，滑移诱导的切换能够调控其他物理量，例如面内极化、电导率、磁性或能带拓扑[22]。为了推动新兴的滑移电子学领域[32–34] 进一步发展，需要找到具有（亚）稳定堆垛构型且这些构型之间切换势垒较低的特定双层体系。

尽管制备范德华异质结构和扭转双层的过程复杂且耗时、产率低，并且样品间差异很大，但可从天然块体样品中剥离出质量稳定且优良的同质双层，也可通过可规模化的化学方法自下而上地生长得到[35, 36]。尽管具有这一显而易见的优势，以及上述令人振奋的前景，与更简单的单层材料相比，同质双层仍鲜少得到探索。

在此，我们采用第一性原理高通量工作流，系统地构建并探索由 1052 种单层材料形成的所有同质双层。我们的自下而上堆垛工作流程共得到 2586 种双层材料；基于对 247 种已知范德华块体化合物中堆垛顺序的广泛分析，我们预测这些双层材料稳定且可通过实验制备。我们分析了双层材料的新兴性质（相对于其单层材料而言），发现大量体系具有取决于堆垛顺序的电子、磁性或铁电性质——其中一些可通过层间滑移进行切换。

所有计算得到的晶体结构和性质均收录于开放式精选数据库中。包含所有计算性质的完整同质双层库将作为开放式精选数据库提供，并与 C2DB单层数据库全面整合，从而打造一个独特的数字平台，支持并加速二维材料科学的发展。

堆垛工作流程。 我们的堆垛工作流程首先从 C2DB[8, 37], 中提取 1052 种稳定单层材料，每个晶胞最多包含 10 个原子，并将它们排列成总计 8451 种独特的堆垛构型（见图 1 和方法）。通过扫描总能量随层间

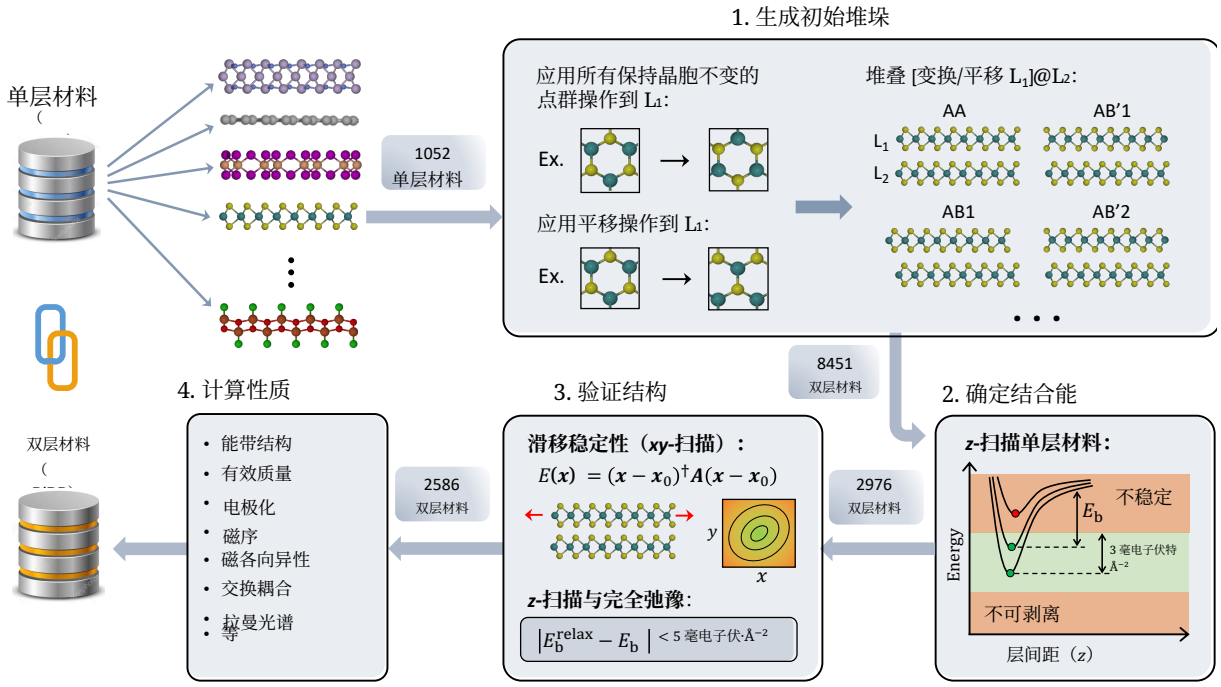


图 1. **堆垛工作流程**。 从 C2DB 数据库导入了 1052 种稳定单层材料，其晶胞中最多包含 10 个原子。以 AA 堆垛双层材料为起点，对第 1 层施加所有保持晶胞不变的点群操作，同时固定第 2 层，从而生成各种堆垛构型。对于这些构型中的每一种，通过将第 1 层平移一个向量 N^2_{atoms} 生成结构，该向量$\mathbf{t}^{\parallel}_{ij}$ 由单层晶胞中原子 i 和 j 的面内位置之差给出。随后移除重复双层材料。接着，采用 z-扫描方法计算 8451 种唯一双层材料的层间结合能 E_{b}。与最稳定堆垛相比， E_{b} 相差不超过 3 meV/˚A^2 的双层材料被视为热力学稳定双层材料。随后，通过检验 2976 种热力学稳定双层材料抵抗面内滑移的稳定性，以及 z-扫描方法的可靠性，对其进行验证。最后，将 2586 种双层材料送入性质工作流程。

分离距离的变化，确定每种双层材料的层间距和结合能 E_{b} （“z 扫描”方法）。构建的绝大多数双层材料的 E_{b} 低于 50 meV/˚A^2 ，表明层间键完全具有范德华（vdW）特征。这是我们采用严格稳定性标准筛选单层材料的结果。若 $\Delta E_{\text{b,max}} \equiv E_{\text{b,max}} - E_{\text{b}} < 3$ meV/˚A^2，则认为双层材料在热力学上稳定；其中 $E_{\text{b,max}}$ 是所有考察的堆叠序中最大的结合能。我们将在下文回到这一标准。关于 z 扫描方法的更多细节、动机和依据，包括与完全弛豫结构的比较，见方法和补充材料。

接下来，我们通过将局部势能面拟合为二阶多项式，检查所有热力学稳定双层材料的滑移稳定性（详情见补充材料）。沿负梯度方向（对于鞍点则沿曲率方向）推动不稳定构型，并在冻结单层材料的条件下进行约束能量最小化。重复这一过程，直至得到滑移稳定构型。去除重复结构后，我们获得了 2586 种独特的、热力学稳定且滑移稳定的双层材料，下文称为稳定双层。

现在，我们讨论何时可以预期某种堆垛构型能够在实验中实现。显然，此类结构的能量不应高于最稳定构型太多，$E_{\text{b, max}}$。为确定 $\Delta E_{\text{b, max}}$ 的合理上限，我们分析了自然存在的范德华晶体中观测到的堆叠序的该数值。图2a显示了 $E_{\text{b, max}} - E_{\text{b, exp}}$ 的分布，即实验观测到的双层材料堆叠相对于通过我们的方法找到的最稳定堆叠的结合能（注意其采用对数坐标）。该分析包括247种实验块体结构，我们从中提取出314个双层材料（每个晶胞中含有超过2层的晶体可能产生多个独特的双层材料）。

在226种单层材料中，有73%的最稳定双层材料与实验观测到的堆垛一致（图2中最左侧的柱）。不过，也有一些情况下，实验观测到的堆垛能量高于预测的最稳定构型。这可能有多种原因，例如块体与双层材料中的层间相互作用存在差异（我们在补充材料中表明，这种影响很小）、计算精度有限、计算未考虑有限温度效应，或天然块体晶体中存在亚稳堆垛序。为考虑这些影响，同时避免纳入过多非物理结构，我们将上限设为 $\Delta E_{\text{b, max}} = 3$ meV/˚A^2。采用这一

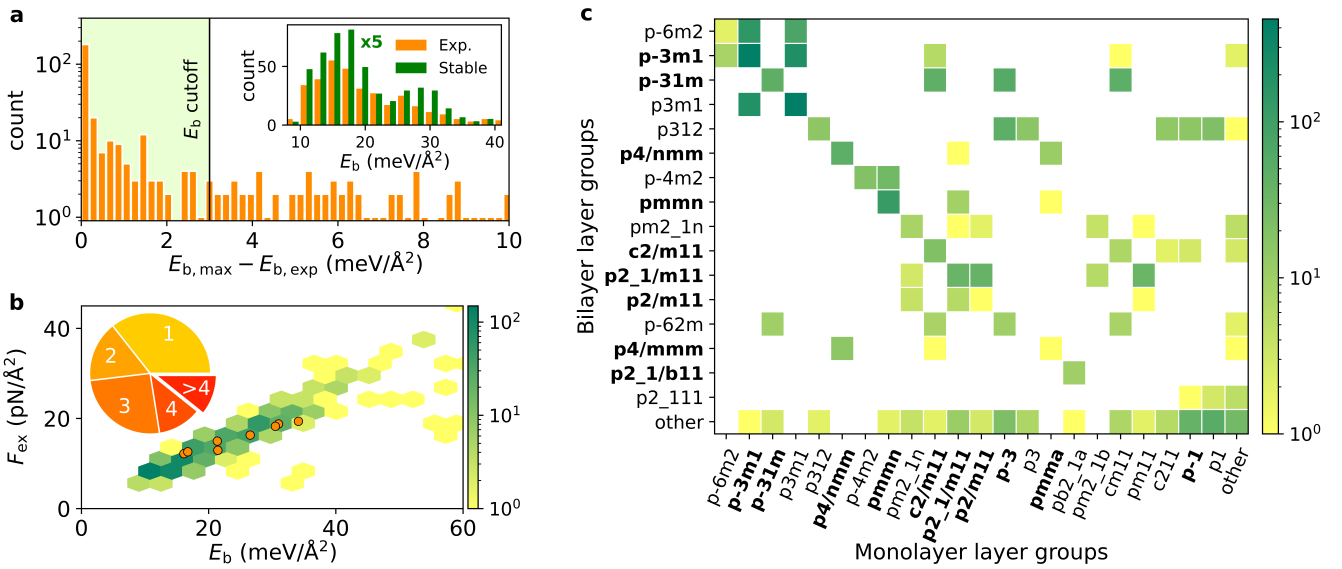


图2. **双层稳定性、剥离力和晶体对称性**。(a) 直方图展示了实验观测到的堆垛构型中双层材料的层间结合能与堆垛工作流程预测的最稳定堆垛构型的层间结合能之间的差值（注意对数刻度）。插图展示了实验观测到的堆垛（橙色）和所有预测的稳定双层（绿色）的结合能分布。(b) 所有稳定双层的剥离力与层间结合能的关系。图中展示了20%的稳定双层所对应的力；我们专门为 $E_b(z)$ 曲线计算了更多数据点。剥离力是将双层材料分开所需的最小单位面积作用力。图中橙色圆点标出了若干已知可剥离的二维材料（石墨烯、磷烯、氮化硼、MoS_2, $NbSe_2$, $PtSe_2$, WTe_2, $HfSe_2$）。插图展示了每种单层对应获得的稳定双层数量。(c) 稳定双层的层群与其组成单层的层群之间关系的矩阵表示。具有反演对称性的层群以粗体标出。

阈值后，我们涵盖了74%的实验观测堆垛。图2a插图比较了 ΔE_b 所有稳定双层材料以及处于实验观测堆垛构型的双层材料的分布。两种分布的相似性支持我们用于筛选稳定且可在实验中实现的双层材料的流程。

z 扫描方法使我们能够用解析的 Buckingham 势拟合 $E_b(z)$，以描述两个二维平面之间的范德华相互作用，从而确定剥离力 F_{ex} （见方法）。图2b 显示，正如预期的那样， F_{ex} 与 E_b相关。不过，两者也偏离线性关系，这意味着 E_b 并非总是准确描述可剥离性的指标。我们丰富的完整 $E_b(z)$曲线集可作为开发更切合实际的可剥离性指标的基础。

图2b 插图中的饼图显示了每种单层材料对应的稳定堆垛数量。有趣的是，对于约 2/3 的单层材料，我们的工作流程预测存在多个稳定堆垛构型。这类双层材料可为新型可切换系统奠定基础，后文将对此进行讨论。

如前所述，晶体对称性对于二维材料的许多应用至关重要。图2c展示了最常见层群从单层到双层的变化。反演对称性的破缺／出现（以粗体表示）很常见，这清楚地表明，堆垛可能会带来定性上全新的物理现象。

振动性质。 拉曼光谱是表征二维材料最重要且应用最广泛的技术之一。在一阶拉曼光谱中，通过非弹性光散射探测 Γ 点声子，从而通过无损测量获得详细的结构与电子信息。尽管层状范德华材料的大多数拉曼研究都聚焦于高频层内声子，低频拉曼光谱正逐渐成为更精确探测层间耦合的手段。[39]为支持这些进展，我们通过计算 481 种非磁性单层材料及其 1244 种稳定双层的完整拉曼张量，系统地考察了整个二维材料家族中拉曼光谱对层间耦合的敏感性。计算方法见方法部分，与实验结果进行的广泛基准测试则见补充材料。

任何范德华双层材料都具有三种低频层间模：两种面内剪切模（在各向同性材料中简并）和一种面外呼吸模。举例来说，图3a展示了双层的计算与实验低频拉曼光谱

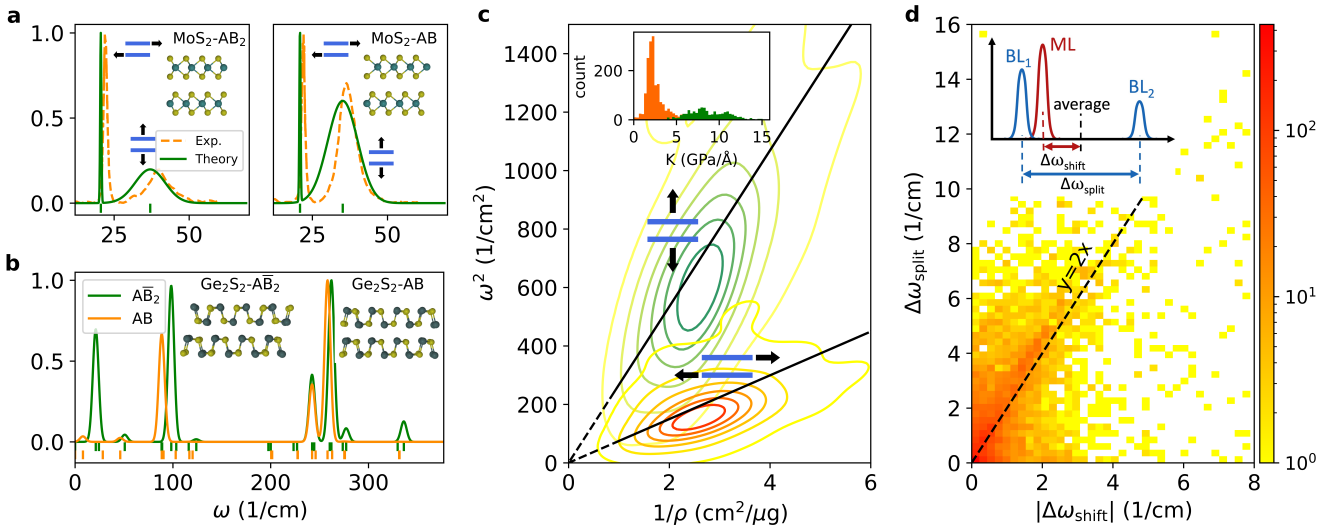


图 3. **层间和层内振动模式的拉曼光谱与统计分析**。(a) AB_2 和 AB 堆垛构型下双层 MoS_2 拉曼光谱的低频部分。计算光谱（实线）与参考文献 [38] 中的实验光谱（虚线）进行比较。理论光谱中峰的展宽经过拟合，以匹配实验结果。(b) 两种不同堆垛构型下双层 Ge_2S_2 的计算拉曼光谱。可以看出，拉曼光谱的低频和高频部分都对堆垛顺序敏感。(c) 剪切层间模和呼吸层间模的分布（等高线），随 ω^2 和层质量密度倒数 ρ^{-1} 的变化。仅包含两类模式之间没有耦合的双层材料。黑线的斜率为 $\langle K_\perp \rangle = 9.42$ 和 $\langle K_\parallel \rangle = 2.64$，分别对应两种分布的有效弹簧常数平均值（见插图）。(d) 单层光学声子频率在堆叠形成双层材料后的变化。图中展示了单层声子频率的分裂量（$\Delta\omega_{\text{split}}$）与位移（$\Delta\omega_{\text{shift}}$）（见插图）。同相振动（$BL_1$）基本不受扰动，而反相振动（$BL_2$）发生蓝移。

MoS_2 在$A\bar{B}_2$ (2H)和AB (3R)堆垛构型中（双层记号的说明见“方法”）。实验与理论光谱均显示，两种堆垛构型的相对峰值振幅存在显著差异，且呼吸模的频率发生了偏移：计算结果为2.0 cm^{-1}，实验结果为3.5 cm^{-1}。图3b比较了两种堆垛构型下双层Ge_2S_2 的拉曼光谱。同样，低频模表现出显著的频移；由于晶体对称性不同，峰强度的变化则更加明显。高频光谱也存在差异，不过程度较小。这些例子清楚地说明，层间模对界面范德华相互作用十分敏感，也展现了低频拉曼光谱学用于识别堆叠序的潜力。

在谐近似下，层间振动的频率满足 $\omega^2 = K/\rho$，其中 ρ 是单层质量密度，而 K 是量化界面范德华相互作用强度的有效弹簧常数。图 3c 展示了所有双层材料中剪切模（红色）和呼吸模（绿色）的分布随 ω^2 和 ρ^{-1}变化的情况。图中还标出了斜率等于两种 K分布均值的直线（见插图）。剪切模的弹簧常数惊人地相似，而呼吸模的分布范围则明显更大。所示分布涵盖了所有满足以下条件的双层材料：

这两类层间模彼此解耦。其余约 250 种双层材料中，剪切模与呼吸模相互混合，揭示了面外单轴应变与层间剪切之间固有的力学耦合。

现在我们转而讨论层内声子。单层的每个层内声子都会在双层中产生两个声子。由于界面范德华相互作用，双层中的声子会发生分裂（戴维多夫分裂），其频率也会相对于单层声子发生偏移，见图3d的插图。将双层的声子模投影到孤立单层的模上，我们便能追踪声子杂化，并明确确定各个模的频率分裂和偏移。沿着 $\Delta\omega_{\text{split}} = 2\Delta_{\text{shift}}$ 数据点强度的增加（注意对数刻度）表明，在许多情况下，同相振动的软化程度弱于反相振动的硬化程度。本研究提供的大量拉曼张量数据将推动人们对二维材料振动光谱学的理解与阐释。

电子性质。 通过层堆叠改变电子带隙的理念一直是二维材料领域的典范。众所周知的例子包括第6族过渡金属二硫属化物中的间接带隙到直接带隙转变[40]，以及$PtSe_2$[41] 中的金属 - 半导体转变。一般而言，带隙类型的定性变化会对

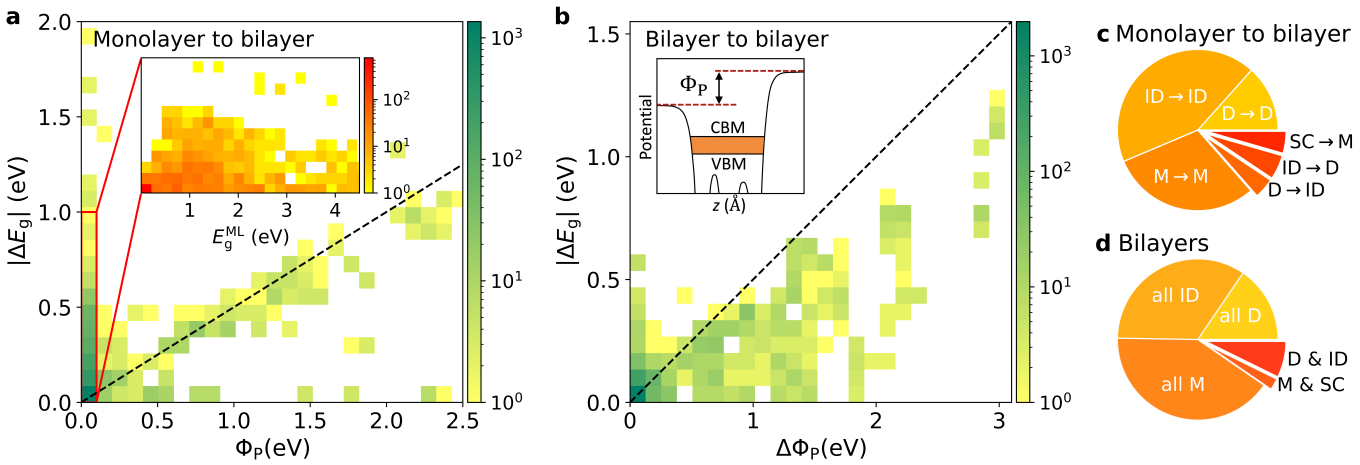


图 4. **带隙与电子类型的变化趋势**。(a) 双层材料的电子带隙相对于单层的变化与双层两侧面外极化势之间的关系，Φ_P（见 b 面板插图）。仅纳入稳定双层。虚线表示双层带隙恰好比单层带隙小 $0.5\Phi_P$ 的情况。对于面外极化为零的双层，带隙变化表示为单层带隙的函数。(b) 同一单层材料的不同稳定堆垛之间的带隙变化，以两个双层面外偶极之差为函数绘制，$\Delta\Phi_P$。(c) 按电子类型从单层到双层的变化对双层材料进行分类（M：金属，SC：半导体，D：直接带隙，ID：间接带隙）。349 个双层材料的电子类型与其对应的单层不同。(d) 按所有稳定双层的电子类型对单层材料进行分类。91 个单层材料具有依赖堆垛的电子类型（D 和 ID 或 M 和 SC）。

材料性质和潜在应用产生重大影响。为系统探索带隙堆垛工程的机遇与局限性，我们计算了所有双层材料包含自旋轨道耦合的电子能带结构。需要注意的是，在构建扭转双层模型时，不稳定的堆垛构型可作为参考结构。

影响堆叠后带隙的一种机制是层间杂化。这种效应由范德华间隙两侧波函数的重叠决定，因此对层间距和面内堆垛构型都很敏感。除层间杂化外，热释电/极性双层中的面外极化也会影响带隙。后一种效应可通过极化在双层两侧产生的电势阶跃来量化，Φ_P。

图 4a 展示了带隙 ΔE_g 从单层到双层随 Φ_P变化的情况。除 10 种双层材料外，堆垛后带隙总是减小。这 10 种异常单层材料的共同特征是表面存在氢原子；堆垛时，氢原子相互穿插，导致强烈且复杂的杂化。具有有限 Φ_P 的双层由镜面对称性破缺的单层（Janus 单层）以对齐偶极的方式堆叠而成。除以 $\Delta E_g = 0$为特征的金属外，这些双层的带隙均减小 $\approx 0.5\Phi_P$。这是由于极化势使两层中的能带发生偏移所致。对于具有 $\Phi_P = 0$的双层，带隙变化完全由杂化驱动。对于这一子集，带隙变化随单层带隙增大而呈下降趋势（见插图）。这可以理解为价带-导带在范德华间隙两侧的杂化强度减弱。堆垛导致电子类型变化的情况见图 (c)。共有 349 种双层材料在堆垛后发生带隙类型变化或半导体-金属转变。特别是，我们发现 126 种双层材料具有新出现的直接带隙（由间接带隙单层材料组成），这对纳米光子学和光电子学应用具有重要意义。

图 4b 显示了同一单层材料的两种稳定堆垛构型之间的带隙差异与极化势差异之间的关系，$\Delta\Phi_P$。尽管范德华相互作用较弱，单纯由层间杂化引起的堆垛依赖性带隙变化仍可高达 0.5 eV（$\Delta\Phi_P = 0$）。对于偶极差异非零的双层材料对（$\Delta\Phi_P > 0$），当 Janus 单层（如 MoSSe）分别以平行和反平行的偶极取向堆叠时，带隙变化可达 1 eV。如图 (d) 所示，大多数双层材料在所有（稳定）堆垛构型下均呈现相同的电子类型。然而，91 种单层材料（$\sim$ 10%）具有不同且可能可切换的电子类型所对应的堆垛构型。

磁性 磁有序双层材料为设计下一代自旋电子器件中的多功能构件提供了极具吸引力的平台，例如自旋过滤磁性隧道结[42]和自旋隧穿场效应晶体管[43]。界面范德华耦合可能形成铁磁 (铁磁)

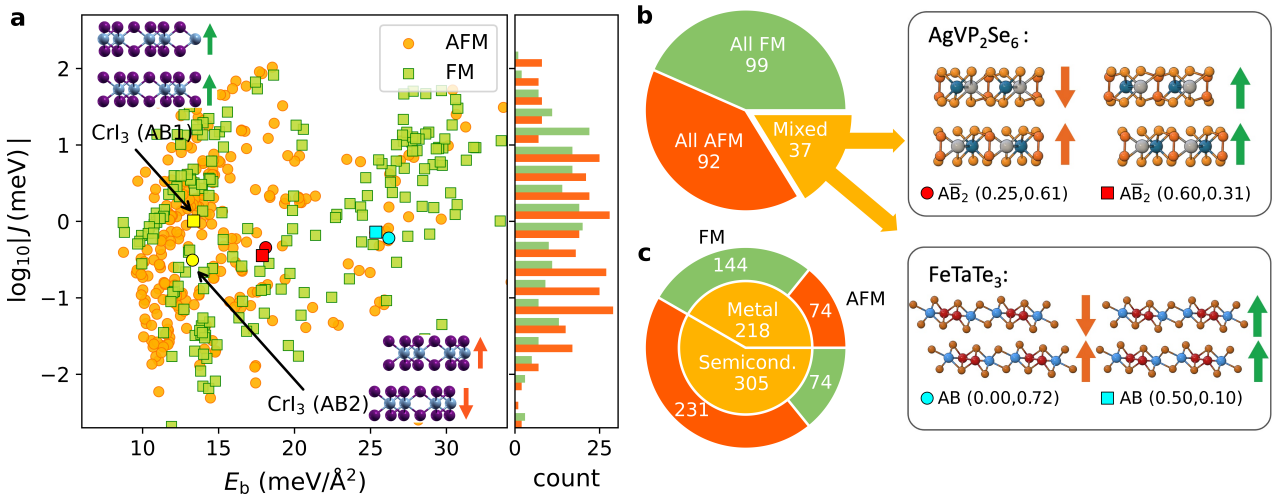


图 5. **磁性**。 (a) 最稳定磁性双层堆垛的层间交换耦合与层间结合能的关系。红色（绿色）符号表示能量最低的磁序为铁磁（反铁磁）的双层材料。图中展示了实验观测到的双层 CrI_3 的两种堆垛构型（也预测为最稳定的两种构型）。(b) 磁序在**所有** 稳定堆垛中为铁磁（绿色）、反铁磁（橙色）或两者皆有（黄色）的磁性单层材料所占比例。(c) 所有稳定双层堆垛按磁序（铁磁/反铁磁）和电子类型（金属/半导体）分类的分布。

或反铁磁 (反铁磁)有序态。我们将两种磁态之间的能量差表示为

$$E_{\mathrm{FM}} - E_{\mathrm{AFM}} = 2N_{\mathrm{a}}JS^2, \tag{1}$$

这定义了有效层间交换耦合J。其中， S 是每个磁性原子的平均自旋， N_{a}是单层晶胞中的磁性原子数，详情见补充材料。基于第一性原理准确确定 J 颇具挑战，因为它对堆垛构型、温度以及所采用的交换关联效应模型都十分敏感。在补充材料中，我们展示了计算能够正确预测九种磁性同质双层中七种的实验观测磁序（铁磁或反铁磁）。

图 5a 展示了 595 种稳定磁性双层的 J 与 E_{b} 之间的关系。这两个量之间缺乏明确的相关性，表明它们受不同的物理机制支配。事实上， E_{b} 由范德华相互作用决定，这是一种非局域关联效应，而 J 是一种交换效应，取决于两层中承载磁矩的轨道在空间上的重叠程度。

我们发现有 35 种单层材料，其稳定双层会根据堆垛构型呈现铁磁或反铁磁序（图 5b）。其中一种材料是众所周知的 CrI_3。在其余双层材料中，我们着重介绍 $AgVP_2Se_6$ 和 $FeTaSe_3$。这两种材料在块体形态下均已为实验所知，且 E_{b} 相对较小，表明它们应当能够通过剥离获得。根据 C2DB，单层 $FeTaTe_3$ 为金属态，具有面内磁易轴；而单层 $AgVP_2Se_6$ 是半导体，呈铁磁序，具有面外易轴和面内铁电序[44]。对于这两种材料，层间铁磁和反铁磁堆垛构型之间仅相差一个平移，这意味着可以通过滑移切换磁性态。

有趣的是，镜面对称性破缺的单层材料也能形成磁序依赖于堆垛方式的双层材料。例如，由 Janus 单层 VTeS 构成的双层材料呈金属态，其内建偶极会导致电荷转移，从而影响组成双层材料的两个单层的磁性。特别是，在一种堆垛方式下，层间耦合引起的磁矩变化会使双层材料呈现亚铁磁性。总体而言，磁性 Janus 异质结构有望为调控本征磁性提供丰富的可能性。

图 5c 展示了所有稳定磁性双层按磁序（铁磁/反铁磁）和电子类型（金属态/半导体性）分类的分布。可以看出，半导体具有明显的反铁磁序倾向，而金属则主要呈现铁磁序。

铁电切换。 具有双稳态堆垛构型的超薄范德华材料有望成为铁电器件（如高速非易失性存储器）的基础[22–24]。近期实验已在六方氮化硼双层、若干第六族过渡金属硫族化合物双层及其他少数材料中证实了界面铁电（IF）切换（见参考文献 [24]）。除这些体系外，此前还利用第一性原理计算研究了九种 AB 蜂窝结构同质双层中的界面铁电切换[45]。

我们的数据库收录了 1600 多对双层材料，它们各自至少存在两种由层间平移关联的稳定堆垛构型。为系统地探索

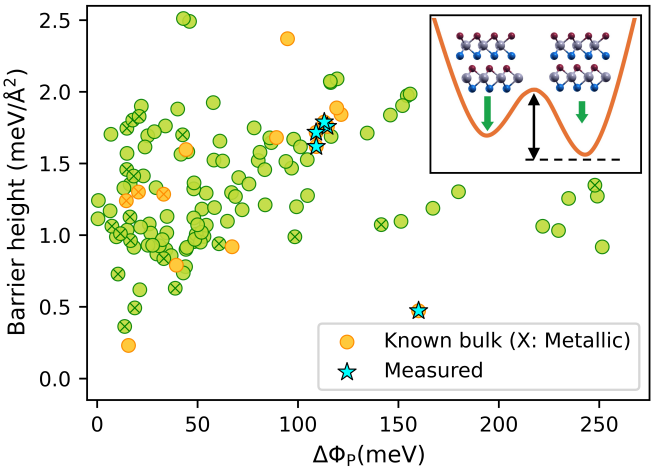


图 6. **界面铁电性**。 计算了由纯层平移关联的稳定堆垛构型对之间的能垒和极化变化，涉及由六方 AB、AB_2 和 ABC 单层材料组成的双层材料。已知具有块体母相的材料以黄色标示。圆圈上的叉号表示双层材料呈金属态。已通过实验展示铁电切换的材料（hBN、MoS_2, $MoSe_2$, WS_2, 和 WSe_2）以蓝色星号标示。插图：双稳态双层材料的势能面示意图。绿色箭头表示两种堆垛构型中的面外极化。

IF 现象，我们计算了由六方 AB、AB_2, 和 ABC 单层材料组成、具有两种稳定且滑移等价堆垛构型的双稳态双层材料子集的势垒高度和面外极化变化量 $\Delta\Phi_P$，见图 6。在这一类材料中，我们确定了 133 对势垒低于 3 meV/$^\circ$A^2 的双层材料。这些材料包括实验已知的体系；对于这些体系，我们计算得到的极化变化量 $\Delta\Phi_P$ 与测量值（单位：meV）吻合良好：hBN 为 160/218，MoS_2 为 114/94，$MoSe_2$ 为 108/114，WS_2 为 109/112，WSe_2 为 113/112（计算值/实验值）。

如图 6 所示，我们发现了若干新的候选材料，其中一些具有实验已知的块体相（黄色符号）。值得注意的是，我们发现了若干由 ABC Janus 单层材料组成的双层材料，这表明单层材料的内建偶极有助于产生界面铁电性。例如，已制备为少层形式[46], 的半导体 BiITe 是双稳态的，其 $\Delta\Phi_P = 90$ 为 meV。此外，已合成为单层[47], 的 MoSSe 在两种不同的旋转相中呈现界面铁电性，这两种相分别对应 0 度和 60 度的扭转角，其 $\Delta\Phi_P$ 分别为 120 和 146 meV。有关 MoSSe 及其他选定双层材料的所有堆垛构型的完整概述，请参见补充材料中的基准测试部分。

结论 我们全面且系统地概述了通过将 1052 种单层材料以不同的堆垛构型组合而成的 8451 种晶胞相称范德华同质双层材料。通过分析 247 种天然范德华晶体中出现的堆垛顺序，我们确立了双层材料稳定且可通过实验实现的判据。对于 2586 种稳定双层，我们计算了其电子能带结构、面外极化、层间磁交换耦合，以及原子数不超过 8 个/晶胞的双层材料的拉曼张量。研究发现，低频拉曼光谱对层间范德华耦合尤为敏感，并能为堆垛构型提供独特的指纹特征。我们发现了大量具有新兴性质的双层材料，例如由间接带隙单层材料构成的 126 种直接带隙半导体。此外，我们还发现了若干堆垛相关极化或磁序具有双稳态的双层体系，并提出它们可作为滑移电子学应用的候选材料。凭借范德华间隙和堆垛顺序自由度，晶胞相称范德华同质双层材料展现出新颖的功能，并将二维材料的探索范围拓展至单层材料范式之外。

I. 方法

工作流与数据可复现性。 计算工作流基于 Atomic Simulation Recipes (ASR) Python框架[48] 构建，并使用 MyQueue[49] 作业调度器执行。ASR 工作流采用 GPAW[50] 电子结构代码和 Atomic Simulation Environment (ASE) Python库[51]。本文讨论的所有数据均可通过运行 ASR 工作流复现。

密度泛函理论计算。 所有 DFT计算均使用 GPAW[50] 代码完成，除非另有说明，采用截断能为 800 eV 的平面波基组、密度为 12.0/$^\circ$A 的均匀 k点网格，以及 50 meV 的费米–狄拉克展宽。所有单层材料均采用 Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) 交换关联泛函[52] 并考虑自旋极化进行弛豫。层间距离和结合能使用 PBE-D 3[53]获得。使用至少 15 $^\circ$A 的真空区域将周期性重复的双层材料隔开。

结构确定和稳定性分析之后，使用严格的收敛判据 10^{-6} eV/电子进行静态基态计算。所得密度用于各种性质的非自洽计算。评估能带能量时会纳入自旋轨道耦合。对于磁性系统，分别计算铁磁和反铁磁构型的基态，以确定最稳定的铁磁/反铁磁磁性态及层间磁交换耦合的大小 J。

对于含有 V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 过渡金属原子的所有双层材料，若单层在 PBE 水平下具有有限带隙，则在计算能带结构和

磁性时，对 3d轨道施加了 4.0 eV 的 Hubbard-+修正。之所以要求单层具有带隙，是因为对于存在金属屏蔽的系统，PBE+U 并不适用。在补充材料中，我们展示了这种方法对若干已知磁性同质双层的计算结果与实验符合良好。

同质双层的生成。为生成一组可能的堆垛构型作为初始集合，我们首先确定单层布拉菲晶格的点群，即所有能使单层晶胞保持不变的变换。这些变换构成的集合记为 $\mathcal{S}$。接着，我们构造所有形式为 $\mathbf{t}^{ij} = \mathbf{r}_i^{\parallel} - \mathbf{r}_j^{\parallel}$ 的二维平移矢量，其中 $\mathbf{r}_i^{\parallel}$ 是原子 i 在单层晶胞中的面内位置。这些矢量构成的集合记为$\mathcal{T}$。从 AA 堆垛双层材料出发，我们通过对上层施加变换$\{\mathbf{t} \circ S \mid S \in \mathcal{S}, \mathbf{t} \in \mathcal{T}\}$ 来生成新的双层结构。由于 S 可能包含反演/镜面反射，我们使用 PyMatGen结构匹配器[54]验证该变换没有使单层发生形变。对于每种布拉菲晶格，集合 $\mathcal{T}$ 都补充了一组固定的（与材料无关的）平移矢量。使用 PyMatGen结构匹配器移除重复结构。

双层记号。双层材料通过将形式为$\mathbf{t} \circ S$ 的变换施加到 AA 堆垛双层材料的上层而得到（点群操作的不动点为原点）。点群操作 S 始终可以写成至多三个基本操作的乘积：绕面外轴旋转 $2\pi/n$ （R_n）、在二维材料的水平面上的反射（σ_h），以及在垂直面上的反射（σ_v）。注意，反演（$\mathbf{r} \rightarrow -\mathbf{r}$）是 $i = \sigma_h R_2$，而绕面内轴旋转 π 是 $\sigma_v\sigma_h$。在最一般的情况下，所得双层材料记为 $\mathrm{AB}_n^v(\mathbf{t})$，其中上横线表示 σ_h，上标 v 表示 σ_v，下标 n 表示 R_n。

记号示例：上层的纯滑移记为 AB（$\mathbf{t}$），而特殊情形 AB（**0**,0）记为 AA。上层相对于水平面进行反射且不发生任何平移，记为 AA（**0**,**0**）。MoS_2 的 3R 和 2H 堆垛构型分别记为 AB（0.33,0.67）和 $\underline{\mathrm{AB}}_2$（0.67, 0.33）。注意，$B_2$ 等价于对该层进行反演。

我们注意到，平移矢量$\mathbf{t}$ 的取值取决于单层晶胞的选择，以及单层在晶胞中的横向位置。尽管存在这种不确定性，当将我们的记号所编码的变换应用于 C2DB 中的单层结构和晶胞时，BiDB 中的双层材料仍能得到唯一确定。

z 扫描方法。对于每种堆垛构型，我们通过最小化采用 PBE-D3 交换-相关泛函[53]计算的总能量来优化层间距，同时将单层材料固定在其 PBE 弛豫结构中。对于非磁性体系，使用 SciPy 优化-采用了 5 ˚A 层间距优化方法，以尽可能减少 DFT计算次数。然而，对于磁性体系，这种方法可能导致非物理的磁构型。因此，在此类情况下，我们从层间分离距离为 5 ˚A 的位置开始，以逐步减小的步长缩短单层材料之间的距离（此处将层间分离距离定义为原子间的最小垂直距离）。z 扫描计算采用密度为 6.0/ ˚A^{-1} 的均匀 k 点网格，能量收敛为 10^{-4} eV/电子。

作为 z 扫描方法的副产品，我们获得了结合能随层间距变化的采样数据，$E_\mathrm{b}(z_n)$。为得到剥离力，我们用 Buckingham 势 [55] 拟合 $E_\mathrm{b}(z_n)$，该势描述两个二维平面之间的范德华相互作用。随后，剥离力取为 Buckingham 势导数的最大值。我们注意到，对于结合能较大的双层材料（即 > 30 meV/ ˚A^2），Buckingham 势可能无法很好地拟合整个结合能曲线。然而，由于我们在极小值附近的区域有更多数据点，拟合曲线仍可可靠地用于估算剥离力。

选择 PBE-D3 交换-相关泛函，是因为它简单、与单层结构所用的 PBE 保持一致，并且对于层状材料的层间结合能和距离具有相对良好的表现[56]。我们在补充材料中进一步说明选择该交换-相关泛函和 z 扫描方法的理由。

滑移稳定性。双层的滑移稳定性根据二维势能面（PES）的局部曲率推断。通过将顶层沿横向以˚0.1A 的步长滑移，至少采样 8 个点（某些情况下还采用了 0.05 或 0.15˚A 的步长，以获得精确的二阶拟合）。对于对应于势能面鞍点的双层材料，进行约束弛豫（冻结单层），直至单层所受总力低于 0.01 eV/ ˚A。随后重复有限差分滑移测试，以确保新结构的稳定性。计算参数与基态计算所用参数相同。有关滑移稳定性工作流程的更多详情，请参阅补充材料。

双层结构的完全弛豫。z 扫描计算还辅以 PBE-D3 计算，其中双层材料经过完全弛豫，直至任一原子上的最大受力 ˚低于 0.01 eV/A。两种方法得到的层间结合能之间的平均绝对偏差仅为 0.92 meV/ ˚A^2(4.3%)。两者高度一致，表明层间相互作用引起的层内弛豫较弱。我们强调，完全弛豫后的结构不一定比 z 扫描结构更准确，因为对于较强的面内键，PBE-D3 的准确性可能不如 PBE。不过，对于所关注的特定双层结构，比较

采用这两种方法得到的结构和结合能，或许有助于评估层间耦合引起的弛豫效应。更多详情请参见补充材料。

拉曼计算。 计算了晶胞中最多含有 16 个原子的非磁性双层材料的一阶拉曼光谱。计算采用克拉默斯–海森堡–狄拉克近似，其中拉曼张量 R_{ij}^{ν} 通过电极化率 $\chi_{ij}^{(1)}$ 沿 Γ点声子模 [57],的导数获得

$$R_{ij}^{\nu}=\sum_{\alpha l}\frac{\partial\chi_{ij}^{(1)}}{\partial r_{\alpha l}}\frac{v_{\alpha l}^{\nu}}{\sqrt{M_{\alpha}}}\,. \tag{2}$$

这里， r_{α} 和 M_{α} 分别是原子 α的位置和原子质量，而 $v_{\alpha l}^{\nu}$ 是声子 ν 的本征模。为准确描述由范德华作用主导的层间模，使用 PBE-D3 交换-相关泛函计算声子模（使用 Phonopy 软件包）。在随机相位近似（RPA）下计算电极化率，采用 800 eV 的平面波截断能，并纳入数量为价带两倍的导带。声子和电极化率计算采用密度为 6 的 k点网格，基态计算则采用 $15\ ^{\circ}\mathrm{A}^{-1}$ 。在多个重要入射波长（488、532、780、980、1064、1550）n m 下计算电极化率张量和拉曼张量，展宽为 200 meV。随后使用偏振矢量为 $u_{\mathrm{in/out}}^{i}$ 的输入/输出电磁场计算拉曼强度，使用 [58]

$$I(\omega)=I_{0}\sum_{\nu}\frac{n_{\nu}+1}{\omega_{\nu}}\left|\sum_{ij}u_{\mathrm{in}}^{i}R_{ij}^{\nu}u_{\mathrm{out}}^{j}\right|^{2}\delta(\omega-\omega_{\nu})\,. \tag{3}$$

其中， I_0 是一个无关紧要的常数， n_{ν} 根据玻色–爱因斯坦分布确定，即在温度为 T（此处设为 300 K）时，能量为 $\hbar\omega_{\nu}$的拉曼模对应的$n_{\nu}\equiv$(exp $[\hbar\omega_{\nu}/k_{B}T]-1)^{-1}$。拉曼峰用宽度为 3 cm^{-1} 的高斯函数表示（以此替代式（3）中的狄拉克 δ 函数），从而计入声子模的谱线展宽。

NEB计算。为了识别可能存在的界面铁电双层，我们首先筛选双层材料，寻找双稳态对（由平移关联的两种亚稳态堆垛）。重要的是，我们还考虑双层材料切换为自身面内镜像的可能性（例如，氮化硼的AB/BA堆垛）。随后，我们确认双层材料对在完全弛豫后仍可滑移切换。为计算势垒高度，我们先进行常规弹性带推挤法（NEB）[59]计算，再沿初始与最终稳定双层之间的滑移矢量进行爬坡NEB[60]，最多使用7个图像。常规NEB和爬坡NEB分别采用ASE提供的BFGS和FIRE局部优化算法。计算中使用密度为10.0/ $^{\circ}\mathrm{A}^{-1}$ 的均匀k点网格，能量收敛标准为 10^{-6} eV/电子，并弛豫结构，直至任意原子上的最大受力低于0.01 $eV/\ ^{\circ}$A。

数据可用性。 所有计算得到的晶体结构和性质（层间结合能、电子能带结构、面外偶极矩、磁矩、层间交换耦合和拉曼光谱）都将通过在线数据库公开。双层数据库将与 C2DB 完全集成，方便用户在统一的框架中探索单层和双层的性质。用于生成这两个数据库的计算方法以及工作流程所采用的设置完全一致，这对于可靠的定量比较至关重要。

致谢 作者感谢 Ask H. Larsen、Jens J. Mortensen 和 Ole H. Nielsen 在软件代码和高性能计算访问方面提供的技术协助。我们感谢欧洲研究委员会（ERC）通过欧盟地平线2020研究与创新计划提供资助: 资助编号773122（LIMA）和资助协议编号951786（NOMAD CoE）。K. S. T. 是由 VILLUM FONDEN（资助编号37789）支持的 Villum研究员。

作者贡献Sahar Pakdel 设计了最终工作流程，完成了大部分计算和数据分析，制作了所有图表，并撰写了稿件初稿。Asbjørn Rasmussen 开发了工作流程的初版并进行了初步计算。Alireza Taghizadeh 完成了部分拉曼计算。Mads Kruse 协助制作了与文献数据进行比较的基准测试表。Thomas Olsen 协助进行了代码设计和磁交换耦合分析。Kristian S. Thygesen 提出了整个项目的构想并负责监督。

竞争性利益
作者声明不存在竞争性利益。

补充信息

[1]H. Yang、S. O. Valenzuela、M. Chshiev、S. Couet、B. Dieny、B. Dlubak、A. Fert、K. Garello、M. Jamet、D.-E.Jeong 等人，《自然》 **606**，663（2022）。[2] J. F. Sierra、J. Fabian、R. K. Kawakami、S. Roche、

以及 S. O. Valenzuela, 《自然·纳米技术》**16**, 856 (2021).[3]J. R. Schaibley, H. Yu, G. Clark, P. Rivera, J. S. Ross, K. L. Seyler, W. Yao, 和 X. Xu, 《自然》综述：材料 **1**, 1 (2016).[4] T. Low, A. Chaves, J. D. Caldwell, A. Kumar, N. X. Fang, P. Avouris, T. F. Heinz, F. Guinea, L. Martin-Moreno, 和 F. Koppens, 《自然·材料》**16**, 182 (2017).[5]Y. Cao, V. Fatemi, S. Fang, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Kaxiras, 和 P. Jarillo-Herrero, 《自然》**556**, 43 (2018).[6] B. Behera, B. C. Sutar, 和 N. R. Pradhan, 《新兴材料》**4**, 847 (2021).[7]T. T. Tran, K. Bray, M. J. Ford, M. Toth, 和 I. Aharonovich, 《自然·纳米技术》**11**, 37 (2016).[8] S. Haastrup, M. Strange, M. Pandey, T. Deilmann, P. S. Schmidt, N. F. Hinsche, M. N. Gjerding, D. Torelli, P. M. Larsen, A. C. Riis-Jensen 等, 《二维材料》**5**, 042002 (2018).[9]N. Mounet, M. Gibertini, P. Schwaller, D. Campi, A. Merkys, A. Marrazzo, T. Sohier, I. E. Castelli, A. Cepellotti, G. Pizzi 等, 《自然·纳米技术》**13**, 246 (2018).[10] X. Liu, A. P. Pyatakov, 和 W. Ren, 《物理评论快报》**125**, 247601 (2020).[11] Z. Sun, Y. Yi, T. Song, G. Clark, B. Huang, Y. Shan, S. Wu, D. Huang, C. Gao, Z. Chen, M. McGuire, T. Cao, D. Xiao, W.-T. Liu, W. Yao, X. Xu, 和 S. Wu, 《自然》**572**, 497 (2019).[12] J. Cenker, B. Huang, N. Suri, P. Thijssen, A. Miller, T. Song, T. Taniguchi, K. Watanabe, M. A. McGuire, D. Xiao, 和 X. Xu, 《自然·物理》**17**, 20 (2021).[13] S. Wang, L. Liu, L. Gan, H. Chen, X. Hou, Y. Ding, S. Ma, D. W. Zhang, 和 P. Zhou, 《自然·通讯》**12**, 53 (2021).[14]Z. Wu, B. T. Zhou, X. Cai, P. Cheung, G.-B. Liu, M. Huang, J. Lin, T. Han, L. An, Y. Wang 等, 《自然·通讯》**10**, 611 (2019).[15] T. Zhang, X. Xu, B. Huang, Y. Dai, 和 Y. Ma, npj《计算材料》**8**, 1 (2022).[16]N. Leisgang, S. Shree, I. Paradisanos, L. Sponfeldner, C. Robert, D. Lagarde, A. Balocchi, K. Watan- abe, T. Taniguchi, X. Marie 等, 《自然·纳米技术》**15**, 901 (2020).[17]N. Peimyoo, T. Deilmann, F. Withers, J. Es- colar, D. Nutting, T. Taniguchi, K. Watanabe, A. Taghizadeh, M. F. Craciun, K. S. Thygesen 等, 《自然·纳米技术》, 1 (2021).[18] S. Jiang, J. Shan, 和 K. F. Mak, 《自然·材料》**17**, 406 (2018).[19]B. Huang, G. Clark, D. R. Klein, D. MacNeill, E. Navarro-Moratalla, K. L. Seyler, N. Wilson, M. A. McGuire, D. H. Cobden, D. Xiao, W. Yao, P. Jarillo-Herrero, 和 X. Xu, 《自然·纳米技术》**13**, 544 (2018).[20]T. Song, Z. Fei, M. Yankowitz, Z. Lin, Q. Jiang, K. Hwangbo, Q. Zhang, B. Sun, T. Taniguchi, K. Watanabe, 等, 《自然·材料》18, 1298 (2019).[21] A. Jindal, A. Saha, Z. Li, T. Taniguchi, K. Watan- abe, J. C. Hone, T. Birol, R. M. Fernandes, C. R. Dean, A. N. Pasupathy, 等, 《自然》613, 48 (2023).[22] L. Li 和 M. Wu, ACS Nano 11, 6382 (2017).[23] Q. Yang, M. Wu, 和 J. Li, 《物理化学快报》9, 7160 (2018).[24] C. Wang, L. You, D. Cobden, 和 J. Wang, 《自然·材料》, 1 (2023).[25] M. Vizner Stern, Y. Waschitz, W. Cao, I. Nevo, K. Watanabe, T. Taniguchi, E. Sela, M. Urbakh, O. Hod, 和 M. Ben Shalom, 《科学》 372, 1462 (2021).[26]K. Yasuda, X. Wang, K. Watanabe, T. Taniguchi, 和 P. Jarillo-Herrero, 《科学》372, 1458 (2021).[27] X. Wang, K. Yasuda, Y. Zhang, S. Liu, K. Watan- abe, T. Taniguchi, J. Hone, L. Fu, 和 P. Jarillo- Herrero, 《自然·纳米技术》17, 367 (2022).[28] Y. Wan, T. Hu, X. Mao, J. Fu, K. Yuan, Y. Song, X. Gan, X. Xu, M. Xue, X. Cheng, 等, 《物理评论快报》128, 067601 (2022).[29]Z. Fei, W. Zhao, T. A. Palomaki, B. Sun, M. K. Miller, Z. Zhao, J. Yan, X. Xu, 和 D. H. Cobden, 《自然》560, 336 (2018).[30]R. Peng, Y. Ma, H. Wang, B. Huang, 和 Y. Dai, 《物理评论B》101, 115427 (2020).[31] B. Xu, J. Deng, X. Ding, J. Sun, 和 J. Z. Liu, npj《计算材料》8, 47 (2022).[32]J. Zhou, npj《二维材料与应用》6, 1 (2022).[33]R.-C. Xiao, Y. Gao, H. Jiang, W. Gan, C. Zhang, 和 H. Li, npj《计算材料》8, 1 (2022).[34] S. Zhang, Q. Xu, Y. Hou, A. Song, Y. Ma, L. Gao, M. Zhu, T. Ma, L. Liu, X.-Q. Feng, 等, 《自然·材料》21, 621 (2022).[35]S. M. Shinde, K. P. Dhakal, X. Chen, W. S. Yun, J. Lee, H. Kim, 和 J.-H. Ahn, 《NPG亚洲材料》10, e468 (2018).[36]F. Bertoldo, R. R. Unocic, Y.-C. Lin, X. Sang, A. A. Puretzky, Y. Yu, D. Miakota, C. M. Rouleau, J. Schou, K. S. Thygesen, 等, ACS Nano 15, 2858 (2021).[37]M. N. Gjerding, A. Taghizadeh, A. Rasmussen, S. Ali, F. Bertoldo, T. Deilmann, N. R. Knøsgaard, M. Kruse, A. H. Larsen, S. Manti, 等, 《二维材料》8, 044002 (2021).[38]J. Van Baren, G. Ye, J.-A. Yan, Z. Ye, P. Rezaie, P. Yu, Z. Liu, R. He, 和 C. H. Lui, 《二维材料》6, 025022 (2019).[39] L. Liang, J. Zhang, B. G. Sumpter, Q.-H. Tan, P.-H. Tan, 和 V. Meunier, ACS Nano 11, 11777 (2017).[40] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan,and T. F. Heinz, 《物理评论快报》105, 136805 (2010).[41]J. Hong, M. K. Svendsen, M. Koshino, T. Pichler,

H. Xu, K. Suenaga, 和 K. S. Thygesen, ACS Nano**16**, 12328 (2022).[42] T. Song, X. Cai, M. W.-Y. Tu, X. Zhang, B. Huang, N. P. Wilson, K. L. Seyler, L. Zhu, T. Taniguchi, K. Watanabe, 等, 《科学》**360**, 1214 (2018).[43] S. Jiang, L. Li, Z. Wang, J. Shan, 和 K. F. Mak, 《自然·电子学》**2**, 159 (2019).[44] M. Kruse, U. Petralanda, M. N. Gjerding, K. W. Ja- cobsen, K. S. Thygesen, 和 T. Olsen, arXiv 预印本 arXiv:2209.13911 (2022).[45] Z. Wang, Z. Gui, 和 L. Huang, 《物理评论B》**107**, 035426 (2023).[46]B. F¨ul¨op, Z. Tajkov, J. Pet″o, P. Kun, J. Koltai, L. Oroszl´any, E. T´ov´ari, H. Murakawa, Y. Tokura, S. Bord´acs, 等, 《二维材料》**5**, 031013 (2018).[47]A.-Y. Lu, H. Zhu, J. Xiao, C.-P. Chuu, Y. Han, M.-H. Chiu, C.-C. Cheng, C.-W. Yang, K.-H. Wei, Y. Yang, 等, 《自然·纳米技术》**12**, 744 (2017).[48]M. Gjerding, T. Skovhus, A. Rasmussen, F. Bertoldo, A. H. Larsen, J. Jørtensen, 和 K. S. Thygesen, 《计算材料科学》**199**, 110731 (2021).[49] J. J. Mortensen, M. Gjerding, 和 K. S. Thygesen, 《开放源代码软件期刊》**5**, 1844 (2020).[50]J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Du-lak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola, H. Hansen, 等, 《期刊《物理学杂志：凝聚态物质》**22**，253202（2010）。[51] A. H. Larsen、J. J. Mortensen、J. Blomqvist、I. E. Castelli、R. Christensen、M. Du-lak、J. Friis、M. N. Groves、B. Hammer、C. Hargus 等，《物理学杂志：凝聚态物质》**29**，273002（2017）。[52]J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》**77**，3865（1996）。[53] S. Grimme、J. Antony、S. Ehrlich 和 H. Krieg，《化学物理学杂志》**132**，154104（2010）。[54]S. P. Ong、W. D. Richards、A. Jain、G. Hautier、M. Kocher、S. Cholia、D. Gunter、V. L. Chevrier、K. A. Persson 和 G. Ceder，《计算材料科学》**68**，314（2013）。[55]D. Li、Q. Tang、J. He、B. Li、G. Ding、C. Feng、H. Zhou 和 G. Zhang，ACS Omega **4**，8015（2019）。[56]F. Tran、L. Kalantari、B. Traor´e、X. Rocquefelte 和 P. Blaha，《物理评论材料》**3**，063602（2019）。[57] S.-Y. Lee 和 E. J. Heller，《化学物理学杂志》**71**，4777（1979）。[58] A. Taghizadeh、U. Leffers、T. G. Pedersen 和 K. S. Thygesen，《自然·通讯》**11**，3011（2020）。[59] G. Henkelman 和 H. J´onsson，《化学物理学杂志》**113**，9978（2000）。[60] G. Henkelman、B. P. Uberuaga 和 H. J´onsson，《化学物理学杂志》**113**，9901（2000）。