

二维半导体材料 $\beta\text{-TeO}_2$ 的点缺陷： 结构稳定性和电学性能*

徐陆雅 林恒福[†] 刘慧莹 吴东阳 王洁 许泽梁

(武汉科技大学理学院, 冶金工程过程系统科学湖北省重点实验室, 武汉 430081)

(2025 年 11 月 18 日收到; 2026 年 1 月 27 日收到修改稿)

最近新型二维半导体材料 $\beta\text{-TeO}_2$ 在实验上成功制备, 并且呈现出优异的光电性质, 受到学界的广泛关注. 采用第一性原理方法系统地研究了单层 $\beta\text{-TeO}_2$ 中本征点缺陷(空位、间隙及反位缺陷)和替代缺陷的结构稳定性、电子性质和磁性. 贫氧条件下最易出现的空位、间隙、反位和替代缺陷分别是 V_{O_1} , O_i , Te_{O_2} 和 F_{O} , 而富氧条件下是 V_{O_1} , O_i , Te_{O_2} 和 Sb_{Te} . 引入空位缺陷 (V_{O_1} , V_{O_2} 和 V_{Te})、间隙缺陷 (Te_i) 和反位缺陷 (O_{Te} , Te_{O_1} 和 Te_{O_2}) 后, $\beta\text{-TeO}_2$ 单层不会产生磁性且仍保持半导体特性, 但其带隙中会引入丰富的自旋双重简并缺陷态, 从而导致体系的带隙显著减小. 相比之下, 间隙缺陷 (O_i) 的引入既不诱导磁性也未在带隙中引入缺陷态, 体系保持为半导体且带隙基本不变. 然而, 所有的替代缺陷 (F_{O_1} , F_{O_2} , N_{O_1} , N_{O_2} , I_{Te} , Sb_{Te}) 均会给单层 $\beta\text{-TeO}_2$ 引入磁性, 并在带隙中形成自旋极化的缺陷态, 使体系转变为磁性半导体. 此外还详细分析了缺陷态和磁矩的来源和机制. 本研究有助于理解二维 $\beta\text{-TeO}_2$ 的缺陷性质, 并为其在电学和自旋电子学器件方面的应用提供理论基础.

关键词: 单层 $\beta\text{-TeO}_2$, 缺陷, 带隙, 磁性, 第一性原理计算**DOI:** 10.7498/aps.75.20251567**CSTR:** 32037.14.aps.75.20251567

1 引言

二维半导体材料作为一类新兴半导体材料, 已引起广泛关注^[1-3]. 它们呈现出许多新奇的特性, 包括在纳米尺度上维持完整的结构、从红外到可见光再到紫外光的宽广带隙范围, 以及原子级平滑且柔性的界面^[1,2]. 这些二维本征半导体材料在下一代电子学、光电子学和光催化领域具有潜在的应用^[3-8]. 迄今为止, 数百种二维半导体材料已经被提出并在实验上合成了包括磷烯^[9,10]、过渡金属硫化物^[11,12]、IV族硫化物^[13]、III族硫化物^[14]、氮化硼^[15]等. 同时, 人们已经成功利用二维半导体材料制备出了各种光电器件^[5,16-18]. 然而, 大部分器件的实

际工作性能仍然较低, 主要原因在于这些二维半导体材料本身存在一些不足, 如稳定性较差^[19]、载流子迁移率较低^[20]等. 因此, 仍有许多研究致力于寻找更多的具有高性能的二维半导体材料^[21,22].

近年来, 一种新型的二维氧化物半导体 $\beta\text{-TeO}_2$ 因具有优异的光电性质在实验和理论上受到相当大的研究关注. 与常见的 $\alpha\text{-TeO}_2$ (空间群 $P4_12_12$) 和 $\gamma\text{-TeO}_2$ (空间群 $P2_12_12_1$) 两种晶相不同^[23], 块状 $\beta\text{-TeO}_2$ 具有二维层状结构 (空间群 $Pbca$) 且在实验制备方面仍面临较大挑战. 最近, 人们采用表面氧化和脉冲激光沉积方法成功合成了二维 $\beta\text{-TeO}_2$ 纳米片和薄膜^[24,25]. 二维 $\beta\text{-TeO}_2$ 是直接带隙宽带隙半导体 (约 3.32 eV), 其载流子迁移率高达 $10^4 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[26], 此外, 微小应变可

* 国家自然科学基金 (批准号: 12374191, 12204534) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: hflin@wust.edu.cn

有效提升其载流子迁移率, 并调节迁移率的各向异性^[27]. β -TeO₂ 构建的场效应管具有超高的开态电流, 有望应用于下一代高性能、低功耗的器件^[24,28]. 人们还研究了 β -TeO₂ 与其他半导体或金属材料的接触性质, 例如 Ga₂O₃/TeO₂ 异质结及 TeO₂/Pt 异质结^[29,30]. 尽管 β -TeO₂ 单层的本征性质十分优异, 但在合成过程中不可避免地会引入缺陷, 已有多个实验表明 β -TeO₂ 呈现 p 型导电特性^[24,25], 为探究其 p 型导电的内在机制, 人们尝试研究了 β -TeO₂ 单层、双层和块体的若干缺陷并给出了其转变能级^[31,32]. 为进一步优化并拓展 β -TeO₂ 在光电子和自旋电子器件中的应用, 通常需要引入缺陷或对其进行其他元素掺杂, 然而, 目前其本征缺陷及元素掺杂的原子结构、缺陷态及诱导磁性等方面都尚缺乏系统研究.

本文运用第一性原理方法系统地探索了单层 β -TeO₂ 的 4 种类型的缺陷 (空位缺陷 (V_{O1}, V_{O2}, V_{Te})、间隙缺陷 (O_i, Te_i)、反位缺陷 (Te_{O1}, Te_{O2}, O_{Te}) 和替代缺陷 (F_{O1}, F_{O2}, N_{O1}, N_{O2}, I_{Te}, Sb_{Te})) 的性质. 首先, 通过计算各种缺陷的缺陷形成能及其随氧化化学势变化的规律, 给出这些缺陷的稳定特性. 随后, 计算了含缺陷体系的能带结构与磁矩, 进而归纳出不同缺陷对电子性质的影响规律. 此外, 通过计算部分电荷密度和自旋投影态密度, 分析了体系电子缺陷态和磁性的微观来源.

2 计算方法

本文计算采用基于密度泛函理论 (DFT) 的 VASP 软件包 (Vienna *ab initio* simulation package) 进行^[33,34]. 电子间交换关联相互作用和电子与原子核之间相互作用分别使用广义梯度近似 (GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函^[35] 和投影缀加波势 (PAW)^[36,37]. 平面波截断能取为 450 eV. 为消除层间的相互作用, 在垂直于超原胞平面加入了 30 Å 真空层. 截断能、真空层、超胞大小等参数是基于收敛性测试结果选定的, 如补充材料图 S9、图 S10 和表 S1 (online) 所示. 缺陷计算选取的超胞尺寸大小为 2×2×1 个原胞, 掺杂经过优化后体系的结构对称性未发生较大变化. 所有结构优化至每个原子受力小于 0.01 eV/Å. 对于原胞, 布里渊区积分采用 10×10×1 的 Monkhorst-Pack 法 *K* 点网格进行^[38]. 对于该原胞 (晶格常数 $a =$

5.35 Å, $b = 5.70$ Å), 此网格对应的倒易空间内平均网格间距约为 0.11 Å⁻¹; 测试结果表明, 该密度足以使体系总能量收敛至 1 meV/atom 以内. 超胞的 *K* 点网格为 5×5×1. 为了获得更精确的带隙, 我们也采用杂化泛函 HSE06 (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 计算了部分体系的电子结构^[39]. 声子谱的计算采用了 PHONOPY 软件包^[40]. 实空间的力常数采用 VASP 软件包中的密度泛函微扰理论 (DFPT) 计算得到. 数据的预处理、后处理及可视化采用了 QVASP 和 VASPKIT 软件^[41,42].

3 结果和讨论

3.1 β -TeO₂ 单层的原子结构和电子结构

图 1 为 β -TeO₂ 单层的原子结构示意图, 其空间群是 *P21/C*. 原胞中包含 4 个 TeO₂ 分子式单元, 同时每个 Te 原子与两个不等价的 O 原子 (分别记为 O₁ 和 O₂) 成键, 计算所得晶格常数 ($a = 5.35$ Å, $b = 5.70$ Å) 与文献^[26,28] 值相符. 首先采用 PBE 泛函计算了 β -TeO₂ 能带结构 (补充材料图 S1 (online)), 结果表明其为直接带隙半导体 (2.60 eV), 且导带底 (CBM) 与价带顶 (VBM) 均对应 Γ 点, 与文献^[20–22] 报道吻合. 从体系的投影态密度 (PDOS)(图 S1 (online)) 分析, 可看出 VBM 主要由 O-p 轨道贡献, 夹杂着少量 Te-p 轨道, 而 CBM 主要由 Te-p 轨道贡献, 夹杂着少量 O-p 轨道. 为考察高阶泛函对体系能带结构的影响, 进一步采用 HSE06 进行计算. 与 PBE 的结果相比, 在 HSE06 近似下, 体系的能带形状没有明显的变化, 带隙大小变成 3.72 eV. 接下来, 将讨论 β -TeO₂ 单层的缺陷性质. 由于缺陷的计算采用超胞方法, 体系原子数多, 计算量大, 相关计算主要基于 PBE 泛函进行.

3.2 β -TeO₂ 单层中缺陷的原子结构和稳定性

考虑 4 种类型的缺陷: 1) 3 个空位缺陷 (V_{O1}, V_{O2}, V_{Te}), 分别对应着体系中缺少了一个 O 或 Te 原子; 2) 两个间隙缺陷 (O_i, Te_i), 分别对应着体系中的间隙位置中插入了一个 O 或 Te 原子; 3) 3 个反位缺陷 (Te_{O1}, Te_{O2}, O_{Te}), 分别对应着体系中原来的一个 Te 原子被一个 O 原子替代或一个 O 原子被一个 Te 原子替代; 4) 6 个替代缺陷 (F_{O1}, F_{O2}, N_{O1}, N_{O2}, I_{Te}, Sb_{Te}), 分别对应着体系中的一个 O 原子被 F 或 N 原子替代 (以及一个

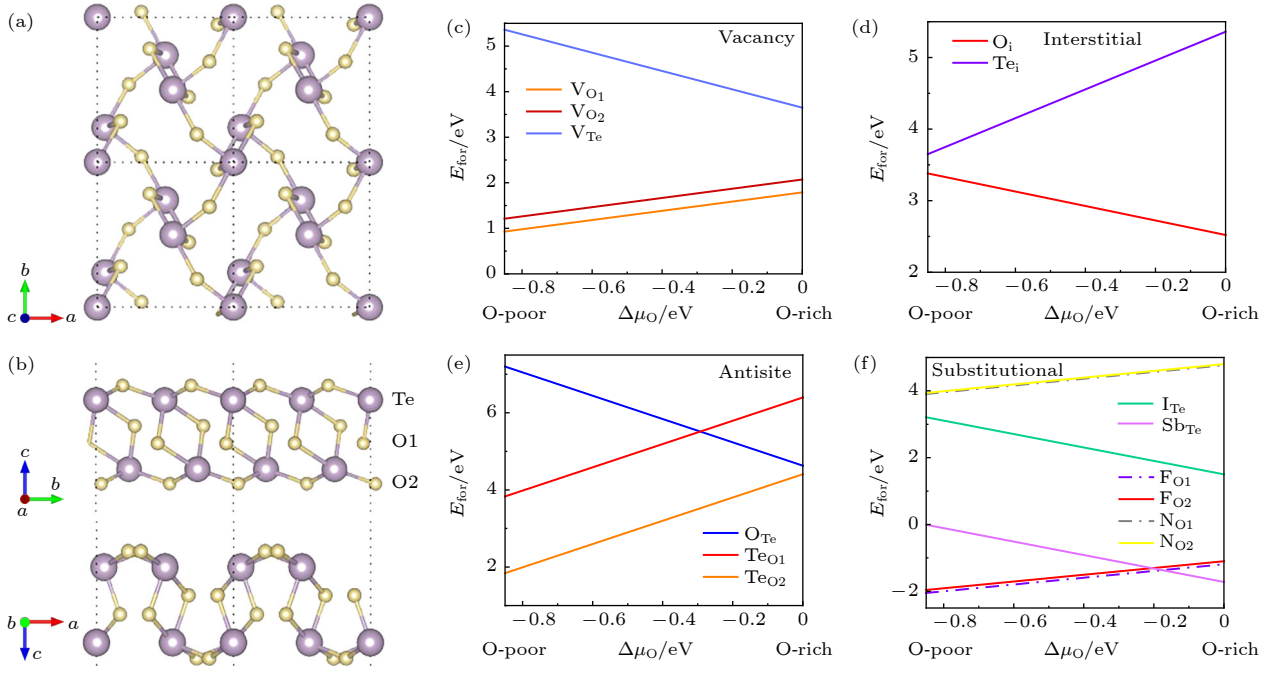


图 1 β -TeO₂ 原胞的俯视图 (a) 及沿 a 轴和 b 轴方向的侧视图 (b), 紫色和黄色原子分别代表 Te 和 O; β -TeO₂ 单层中 (c) 空位缺陷、(d) 间隙缺陷、(e) 反位缺陷和 (f) 替代缺陷的形成能随氧化化学势的变化

Fig. 1. Top view (a) and side views along the a -axis and b -axis (b) of the β -TeO₂ unit cell. The purple and yellow atoms represent Te and O, respectively; (c)–(f) the variation of formation energy of (c) vacancy defects, (d) interstitial defects, (e) antisite defects and (f) substitutional defects in β -TeO₂ monolayer with the oxidation potential.

Te 原子被 I 或 Sb 原子替代). 弛豫后的缺陷原子结构如补充材料图 S2—图 S6 (online) 所示, 且这些缺陷引起的局域晶体结构畸变也在补充材料中进行讨论.

缺陷形成能 E_{For} (defect) 是评估缺陷形成难易度的关键物理量^[43,44], 其定义为

$$E_{\text{For}}(\text{defect}) = E_{\text{defect}} - E_{\text{pristine}} \sum n_i \mu_i, \quad (1)$$

其中 E_{defect} 和 E_{pristine} 分别为有缺陷和无缺陷 β -TeO₂ 超胞的总能量; μ_i 是原子 i ($i = \text{Te}$ 和 O 或其他原子) 的化学势; n_i 是原子 i 增加或减少的个数; “+”表示减少原子, “-”表示增加原子. 化学势通过几个维持 β -TeO₂ 稳定的热力学条件得到^[45]. 具体条件如下:

$$\begin{aligned} 1\Delta\mu_{\text{Te}} + 2\Delta\mu_{\text{O}} &= \Delta H_{\text{f}}(\beta\text{-TeO}_2) \\ &= E_{\beta\text{-TeO}_2} - 1E_{\text{Te}}^{\text{bulk}} - 2E_{\text{O}}^{\text{gas}}, \end{aligned} \quad (2)$$

其中, $\Delta H_{\text{f}}(\beta\text{-TeO}_2)$ 是 β -TeO₂ 的形成焓, $E_{\beta\text{-TeO}_2}$ 是 β -TeO₂ 原胞的总能量, $E_{\text{Te}}^{\text{bulk}}$ 是 Te 的块体结构中每个 Te 原子的能量, $E_{\text{O}}^{\text{gas}}$ 是气体 O₂ 分子中每个 O 原子的能量. 计算缺陷形成能时用到 Te 为六方晶系的晶态碲, 空间群是 $P3_121$ (No.152), 原胞中包含 3 个 Te 原子. O 和 Te 元素的化学势还要满

足以下条件: $\Delta\mu_{\text{Te}}^{\text{min}} \leq \Delta\mu_{\text{Te}} \leq \Delta\mu_{\text{Te}}^{\text{max}}$, $\Delta\mu_{\text{Te}}^{\text{min}} = [\Delta H_{\text{f}}(\beta\text{-TeO}_2) - 2\Delta\mu_{\text{O}}^{\text{max}}]/1$, $\Delta\mu_{\text{Te}}^{\text{max}} = 0$; $\Delta\mu_{\text{O}}^{\text{min}} \leq \Delta\mu_{\text{O}} \leq \Delta\mu_{\text{O}}^{\text{max}}$, $\Delta\mu_{\text{O}}^{\text{min}} = [\Delta H_{\text{f}}(\beta\text{-TeO}_2) - \Delta\mu_{\text{Te}}^{\text{max}}]/2$, $\Delta\mu_{\text{O}}^{\text{max}} = 0$.

图 1(c) 对应于 β -TeO₂ 单层空位缺陷形成能 E_{For} 随氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的变化. 空位缺陷 $V_{\text{O}1}$, $V_{\text{O}2}$ 和 V_{Te} 的缺陷形成能 E_{For} 在整个氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间都是正的. 非等价位置的氧空位的形成能不同, 且空位缺陷 $V_{\text{O}1}$ 的形成能比空位缺陷 $V_{\text{O}2}$ 小一些. 最容易出现 (形成能 E_{For} 最低) 的空位缺陷会随氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的改变而改变. 在贫氧条件和富氧条件下, 空位缺陷 $V_{\text{O}1}$ 的形成能一直保持最低, 最易出现. 图 1(d) 为计算得到的 β -TeO₂ 单层间隙缺陷形成能 E_{For} 随氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的变化. 间隙缺陷 O_i 和 Te_i 的形成能整个氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间都是正的, 最易出现的间隙缺陷一直保持为 O_i . 图 1(e) 为计算得到的 β -TeO₂ 单层反位缺陷形成能 E_{For} 随氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的变化. 所有的反位缺陷 O_{Te} , $\text{Te}_{\text{O}1}$ 和 $\text{Te}_{\text{O}2}$ 的形成能整个氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间都是正的. 在整个氧化化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间最易出现的反位缺陷都是 $\text{Te}_{\text{O}2}$. 图 1(f) 为计算得到的 β -TeO₂ 单层替代缺陷的缺陷形成能 E_{For} 随氧

化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 的变化. 替代缺陷 $\text{N}_{\text{O}1}$, $\text{N}_{\text{O}2}$ 和 I_{Te} 的形成能在整个氧化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间都是正的, 而 $\text{F}_{\text{O}1}$, $\text{F}_{\text{O}2}$ 和 Sb_{Te} 在整个氧化学势 $\Delta\mu_{\text{O}}$ 区间具有负的形成能. $\text{F}_{\text{O}1}$ 和 $\text{F}_{\text{O}2}$ ($\text{N}_{\text{O}1}$ 和 $\text{N}_{\text{O}2}$) 的形成能是近似简并的. 另外在贫氧条件下, 最有利的替代缺陷是 F_{O} ($\text{F}_{\text{O}1}$ 或 $\text{F}_{\text{O}2}$), 在富氧条件下是 Sb_{Te} . 尽管有些缺陷在氧的整个化学势区间都具有正的形成能, 但实验制备中不可避免地会引入缺陷^[46,47], 且在材料制备中可以通过控制氧化学势来调控这些缺陷的形成, 从而改变 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层材料性能. 贫氧条件下最易出现的空位、间隙、反位和替代缺陷分别是 $\text{V}_{\text{O}1}$, O_i , $\text{Te}_{\text{O}2}$ 和 F_{O} , 而富氧条件下是 $\text{V}_{\text{O}1}$, O_i , $\text{Te}_{\text{O}2}$ 和 Sb_{Te} .

3.3 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层中缺陷的电学和磁学性质

3.3.1 空位缺陷

图 2(a)–(c) 给出了含有空位缺陷 $\text{V}_{\text{O}1}$, $\text{V}_{\text{O}2}$ 和 V_{Te} 的 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层的电子能带结构. 空位缺陷 $\text{V}_{\text{O}1}$ 和 $\text{V}_{\text{O}2}$ 对体系的电子结构的调制相似. 补充材料图 S7(c)–(f) (online) 显示引入 $\text{V}_{\text{O}1}$ 或 $\text{V}_{\text{O}2}$ 空位后, 对原始 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层导带和价带影响很小, 其 VBM 与 CBM 的空间分布特征与本征体系 (图 S7(a), (b) (online)) 较为相似, 但会在带隙中产生一个自旋双重简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$ 或 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$), 体系仍保持半导体特性. $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$ 和 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$ 态在 TeO_2 价带顶附近, 距离价带顶分别约 0.66 eV 和 0.64 eV. 此外, 这些缺陷态位于费米

能级下方, 被完全占据. 缺陷态 $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$ 和 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$ 的引入使得体系的带隙分别减小为 2.01 eV 和 1.86 eV. 图 3(a), (b) 展示了 $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$ 和 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$ 态对应的实空间电荷密度分布, 可以看出 $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$ (或 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$) 态主要由空位 $\text{V}_{\text{O}1}$ (或 $\text{V}_{\text{O}2}$) 周围的 Te 原子轨道贡献, 同时邻近的 O 原子轨道也有微小的贡献. 展示的 $\text{V}_{\text{O}1}$ 和 $\text{V}_{\text{O}2}$ 的 CBM 受到了 O 空位缺陷的影响, 其近邻的 Te 原子未占据轨道变多.

与 O 原子空位缺陷不同, Te 原子空位缺陷 V_{Te} 在带隙内引入了 4 个自旋双重简并的缺陷态 (分别记为 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$, 和 $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$), 体系仍保持半导体特性. 近邻 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$ 态是占据态, 在费米能级下方; 而 $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$ 和 $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$ 是未占据态, 在费米能级上方. 缺陷态 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$ 和 $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$ 态的引入使得体系的带隙减小为 1.37 eV. 此外, 引入空位缺陷 V_{Te} 时, 对体系的导带底和价带顶都产生了较大影响. 在价带顶附近的带隙中引入了缺陷态, 同时在富氧条件下, 碲空位 (V_{Te}) 的形成能最低, 可能对体系的 p 型导电起主导作用. 缺陷态 $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$ 成为体系新的最高占据带, 而 $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$ 态成了最低占据带, 在费米能级附近形成一对相对孤立的二能级跃迁通道. 基于此机制, 单个缺陷中心可以作为一个独立的量子发射器, 其电子从 $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$ 态跃迁至 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$ 态时, 理论上可产生一个光子, 有望用来实现单光子源^[48,49]. 图 3(c)–(f) 为 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$ 和 $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$ 态对应的实空间电荷密度分

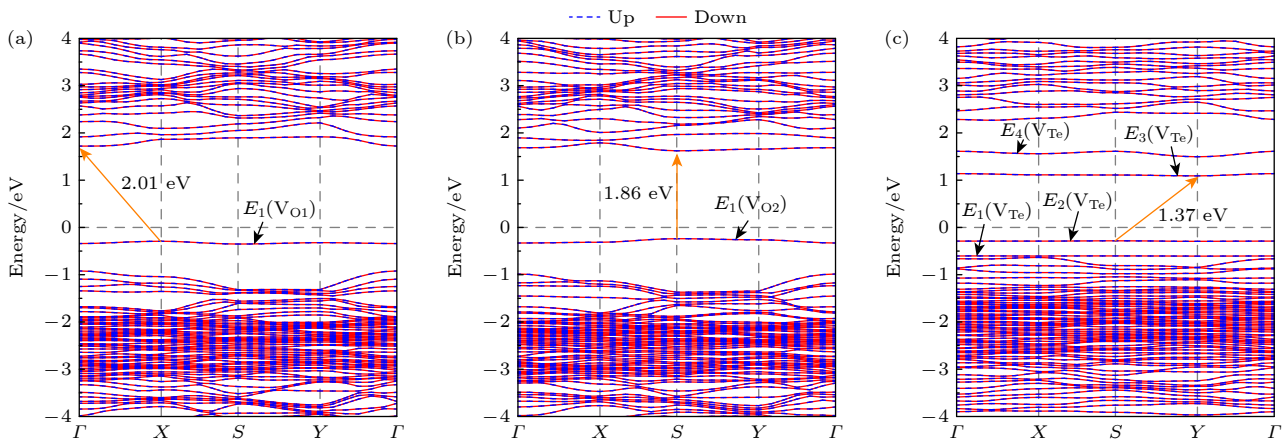


图 2 含有单原子空位缺陷的 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层的电子能带结构 (a) 空位缺陷 $\text{V}_{\text{O}1}$, 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$; (b) 空位缺陷 $\text{V}_{\text{O}2}$, 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$; (c) 空位缺陷 V_{Te} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$ 和 $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$

Fig. 2. Calculated band structure of $\beta\text{-TeO}_2$ monolayer with the single atom vacancy: (a) $\text{V}_{\text{O}1}$, the in-gap defect state in $\text{V}_{\text{O}1}$ is denoted as $E_1(\text{V}_{\text{O}1})$; (b) $\text{V}_{\text{O}2}$, the in-gap defect state in $\text{V}_{\text{O}2}$ is denoted as $E_1(\text{V}_{\text{O}2})$; (c) V_{Te} , the in-gap defect states in V_{Te} are denoted as $E_1(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{V}_{\text{Te}})$, $E_3(\text{V}_{\text{Te}})$, and $E_4(\text{V}_{\text{Te}})$, respectively.

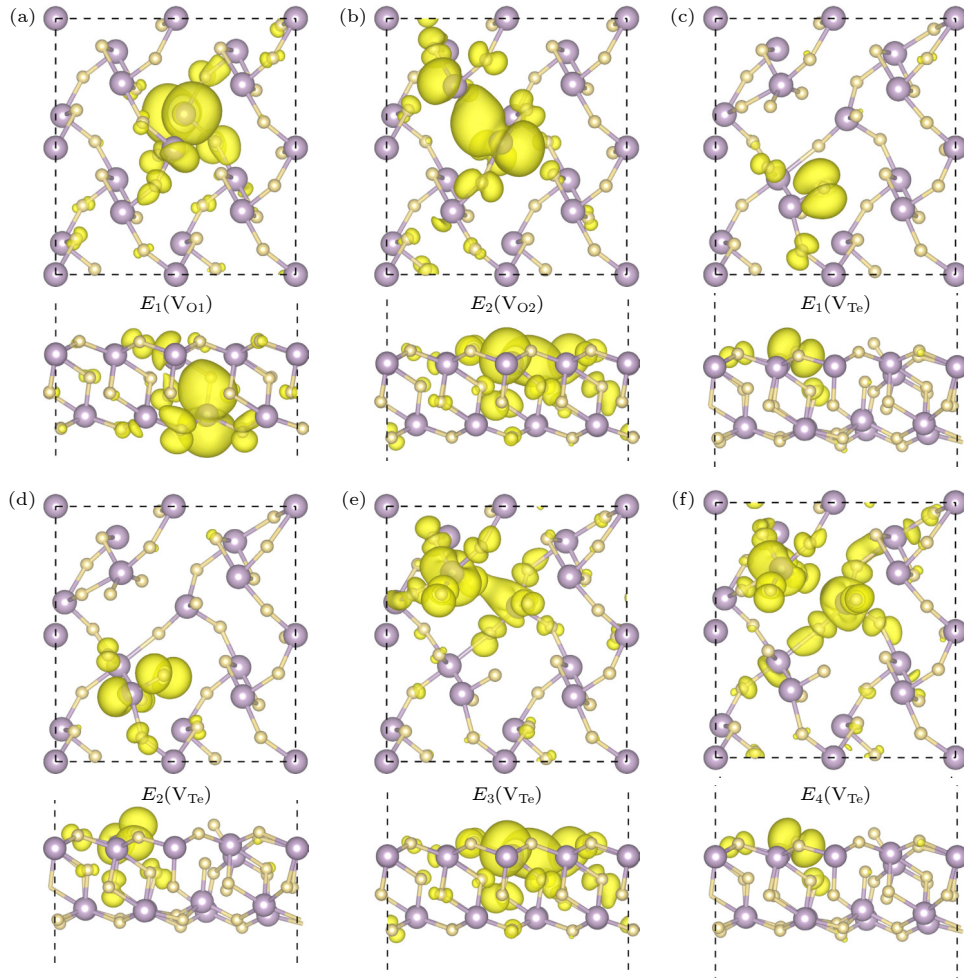


图 3 (a) 空位缺陷 V_{O1} 引入的带隙中缺陷态 $E_1(V_{O1})$ 的实空间电荷密度分布; (b) 空位缺陷 V_{O2} 引入的带隙中缺陷态 $E_1(V_{O2})$ 的实空间电荷密度分布; (c)–(f) 空位缺陷 V_{Te} 引入的带隙中缺陷态 $E_1(V_{Te})$, $E_2(V_{Te})$, $E_3(V_{Te})$ 和 $E_4(V_{Te})$ 的实空间电荷密度分布

Fig. 3. (a) Real-space charge density distribution of the defect state $E_1(V_{O1})$ in the band gap introduced by oxygen vacancy V_{O1} ; (b) real-space charge density distribution of the defect state $E_1(V_{O2})$ in the band gap introduced by oxygen vacancy V_{O2} ; (c)–(f) real-space charge density distributions of the defect states $E_1(V_{Te})$, $E_2(V_{Te})$, $E_3(V_{Te})$, and $E_4(V_{Te})$ in the band gap generated by tellurium vacancy V_{Te} , respectively.

布. 可以发现, $E_1(V_{Te})$ 态仅由 Te 空位近邻的 O 原子主导; $E_2(V_{Te})$ 态主要由空位缺陷 V_{Te} 次邻近 O 原子轨道和 Te 原子轨道贡献, V_{Te} 空位周围的最近邻 O 原子贡献较小; $E_3(V_{Te})$ 和 $E_4(V_{Te})$ 态都由 V_{Te} 缺陷中心附近的原子轨道贡献, 不同的是, $E_3(V_{Te})$ 态电子在实空间的分布形状接近一个圆形 s 轨道, 而 $E_4(V_{Te})$ 态则接近纺锤形 p 轨道.

3.3.2 间隙缺陷

图 4(a), (b) 给出了含有间隙缺陷 O_i 和 Te_i 的 β - TeO_2 单层的电子能带结构. 间隙缺陷 O_i 对体系的导带底和价带顶会有微小的影响. 补充材料图 S7(g), (h) (online) 给出了含有间隙缺陷 O_i 的 β - TeO_2 单层的 CBM 和 VBM 对应的实空间电荷密度分布, 此时的 CBM 仅由 O 原子均等贡献. 然

而, 缺陷 O_i 不会在带隙中引入缺陷态, 体系仍为半导体, 且带隙为 2.55 eV 和原始的带隙相近. 间隙缺陷 Te_i 在带隙内引入了 3 个自旋双重简并的缺陷态 (分别记为 $E_1(Te_i)$, $E_2(Te_i)$ 和 $E_3(Te_i)$). $E_1(Te_i)$ 和 $E_2(Te_i)$ 态是占据态, 在费米能级下方; 而 $E_3(Te_i)$ 是未占据态, 在费米能级上方. 缺陷态 $E_1(Te_i)$, $E_2(Te_i)$ 和 $E_3(Te_i)$ 的引入使得体系的带隙分别减小为 1.54 eV. 缺陷态 $E_1(V_{Te})$ 成为体系新的最高占据带, 而 $E_2(V_{Te})$ 态成为最低占据带, 在费米能级附近形成一对跃迁能级, 也有望用来实现单光子源 [48,49]. 图 5(a)–(c) 给出了 $E_1(Te_i)$, $E_2(Te_i)$ 和 $E_3(Te_i)$ 态对应的实空间电荷密度分布. 可以看出, $E_1(Te_i)$ 和 $E_2(Te_i)$ 态主要由缺陷附近的 Te 原子贡献, 并伴有周围 O 原子提供的少量贡献; 而

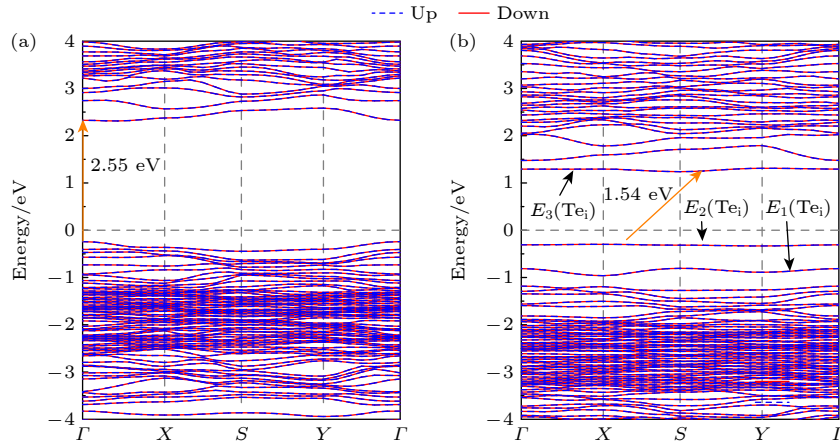


图 4 含有单原子间隙缺陷的 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层的能带结构 (a) O 原子间隙缺陷 O_i ; (b) Te 原子间隙缺陷 Te_i , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{Te}_i)$, $E_2(\text{Te}_i)$ 和 $E_3(\text{Te}_i)$

Fig. 4. Band structure of the $\beta\text{-TeO}_2$ monolayer with single-atom interstitial defects: (a) Oxygen interstitial defect O_i ; (b) tellurium interstitial defect Te_i ; the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(\text{Te}_i)$, $E_2(\text{Te}_i)$, and $E_3(\text{Te}_i)$.

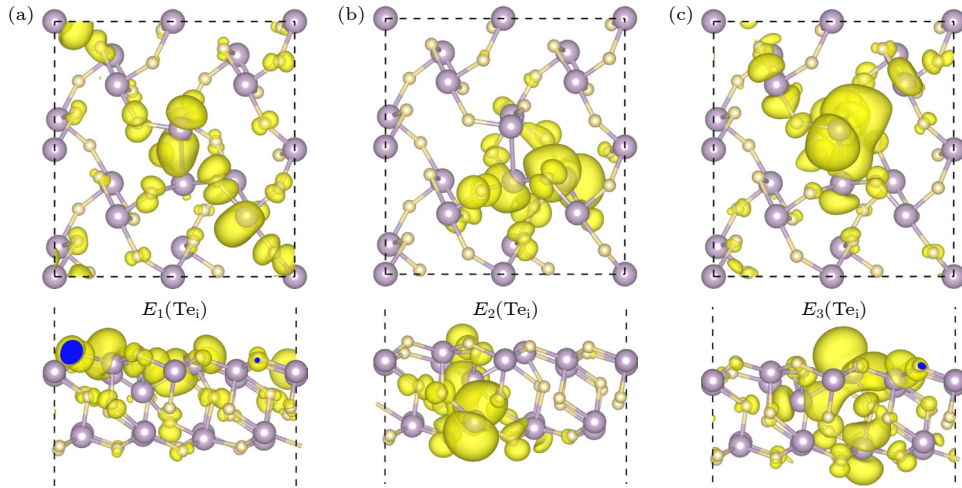


图 5 (a)–(c) 间隙缺陷 Te_i 引入的带隙中缺陷态 $E_1(\text{Te}_i)$, $E_2(\text{Te}_i)$ 和 $E_3(\text{Te}_i)$ 的实空间电荷密度分布

Fig. 5. (a)–(c) Real-space charge density distributions of the defect states $E_1(\text{Te}_i)$, $E_2(\text{Te}_i)$, and $E_3(\text{Te}_i)$ in the band gap introduced by the tellurium interstitial defect Te_i .

$E_3(\text{Te}_i)$ 态则主要由缺陷 Te_i 周围原有的 Te 原子贡献.

3.3.3 反位缺陷

图 6(a)–(c) 为含有反位缺陷 O_{Te} , Te_{O_1} 和 Te_{O_2} 的 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层的电子能带结构. 引入反位缺陷 O_{Te} 后, 在带隙中会产生一个相对平直的自旋双重简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$), 体系仍保持半导体特性. 缺陷态 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ 态在体系的价带顶附近, $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ 态的引入使得体系的带隙减小为 0.41 eV. 图 7(a) 为 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ 态对应的部分电荷密度, 可以看出缺陷态 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ 主要由反位 O_{Te} 邻近的 4 个 O 原子贡献. 引入反位缺陷 Te_{O_1} 时, 对体系的导

带底和价带顶都产生了显著影响. 同时, 反位缺陷 Te_{O_1} 会在带隙内引入 3 个自旋双重简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{Te}_{\text{O}_1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}_1})$). 缺陷态 $E_1(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 成为体系新的最高占据带, 而 $E_3(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 态成为最低占据带, 体系的带隙减小到 1.75 eV. 图 7(b)–(d) 为 $E_1(\text{Te}_{\text{O}_1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 态对应的实空间电荷密度分布. $E_1(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 和 $E_2(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 态是占据态, 在费米能级下方, 主要由反位 Te 原子贡献. $E_3(\text{Te}_{\text{O}_1})$ 态是未占据态, 在费米能级上方, 也主要由反位 Te 原子贡献.

同样地, 反位缺陷 Te_{O_2} 也会在带隙内引入 3 个自旋双重简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{Te}_{\text{O}_2})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}_2})$ 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}_2})$). 引入反位缺陷 Te_{O_2} 时, 对体

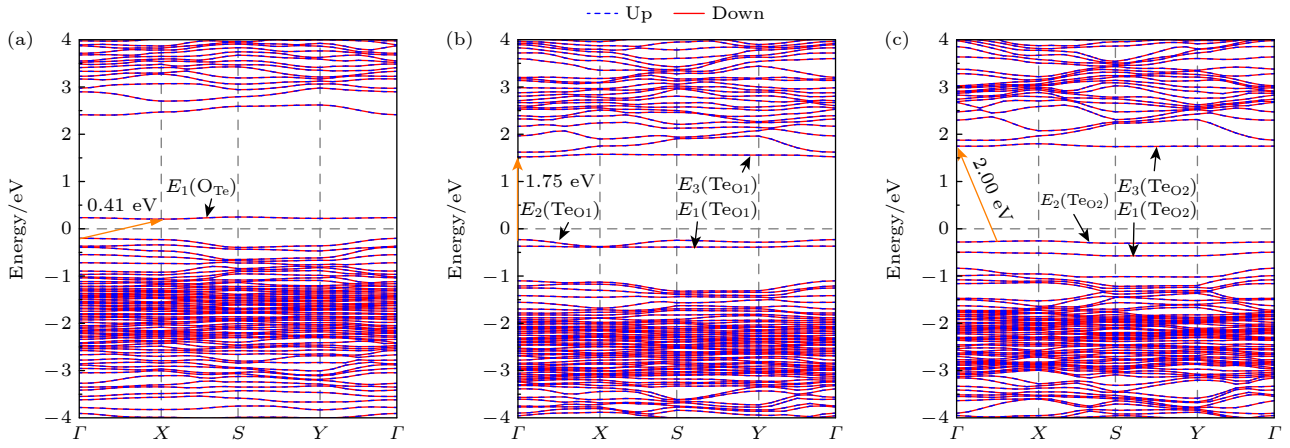


图6 含有单原子反位缺陷的 β - TeO_2 单层的能带结构 (a) 反位缺陷 O_{Te} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$; (b) 反位缺陷 $\text{Te}_{\text{O}1}$, 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{Te}_{\text{O}1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}1})$, 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}1})$; (c) 反位缺陷 $\text{Te}_{\text{O}2}$, 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(\text{Te}_{\text{O}2})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}2})$, 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}2})$.

Fig. 6. Calculated band structure of β - TeO_2 monolayer with single atom antisite defects: (a) O_{Te} , the in-gap defect state in O_{Te} is denoted as $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$; (b) $\text{Te}_{\text{O}1}$, the in-gap defect state in $\text{Te}_{\text{O}1}$ is denoted as $E_1(\text{Te}_{\text{O}1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}1})$, and $E_3(\text{Te}_{\text{O}1})$; (c) $\text{Te}_{\text{O}2}$, the in-gap defect state in $\text{Te}_{\text{O}2}$ is denoted as $E_1(\text{Te}_{\text{O}2})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}2})$, and $E_3(\text{Te}_{\text{O}2})$.

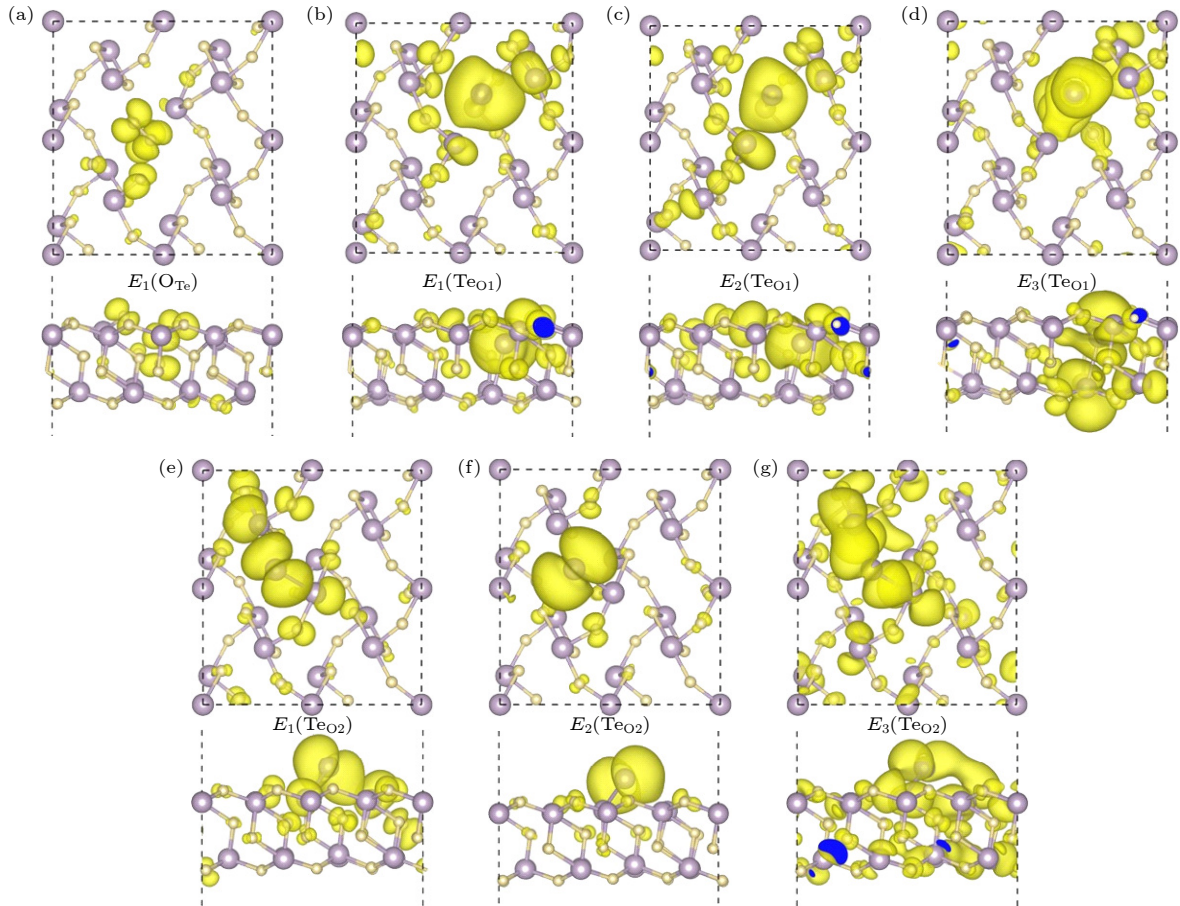


图7 (a) 反位缺陷 O_{Te} 引入的带隙中缺陷态 $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ 的实空间电荷密度分布; (b)–(d) 反位缺陷 $\text{Te}_{\text{O}1}$ 引入的带隙中缺陷态 $E_1(\text{Te}_{\text{O}1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}1})$ 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}1})$ 的实空间电荷密度分布; (e)–(g) 反位缺陷 $\text{Te}_{\text{O}2}$ 引入的带隙中缺陷态 $E_1(\text{Te}_{\text{O}2})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}2})$ 和 $E_3(\text{Te}_{\text{O}2})$ 的实空间电荷密度分布

Fig. 7. (a) Real-space charge-density distribution of the defect state $E_1(\text{O}_{\text{Te}})$ in the band gap introduced by the antisite defect O_{Te} ; (b)–(d) real-space charge-density distributions of the defect states $E_1(\text{Te}_{\text{O}1})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}1})$, and $E_3(\text{Te}_{\text{O}1})$ in the band gap introduced by the antisite defect $\text{Te}_{\text{O}1}$; (e)–(g) real-space charge-density distributions of the defect states $E_1(\text{Te}_{\text{O}2})$, $E_2(\text{Te}_{\text{O}2})$, and $E_3(\text{Te}_{\text{O}2})$ in the band gap introduced by the antisite defect $\text{Te}_{\text{O}2}$.

系的导带底和价带顶也都产生了显著影响. 缺陷态 $E_1(\text{TeO}_2)$ 成为体系新的最高占据带, 而 $E_3(\text{TeO}_2)$ 态成了最低占据带, 体系的带隙减小到 2.00 eV. 图 7(e)—(g) 为 $E_1(\text{TeO}_2)$, $E_2(\text{TeO}_2)$ 和 $E_3(\text{TeO}_2)$ 态对应的实空间电荷密度分布. $E_1(\text{TeO}_2)$ 态是占据态, 在费米能级下方, 主要由反位 Te 原子贡献, 同时其近邻的 Te 原子和 O 原子也有少量贡献. $E_2(\text{TeO}_2)$ 态也是占据态, 在费米能级下方, 几乎全部由反位 Te 原子贡献. $E_3(\text{TeO}_2)$ 态是未占据态, 在费米能级上方, 主要贡献来自缺陷中心附近的 Te 原子和少量 O 原子.

3.3.4 替代缺陷

F 与 N 是自然界中常见且化学性质活泼的元

素, 易于实验掺杂, 而 Sb 化合物种类丰富, 在合金与半导体领域应用广泛; 除此之外, F, N 与 O 为相邻元素, Sb, I 与 Te 也为相邻元素, 它们具有相同电子层数, 原子轨道在能级顺序、形状及杂化特性上高度相似, 轨道能量与电子云分布呈现渐变趋势. 6 个替代缺陷 F_{O1} , F_{O2} , N_{O1} , N_{O2} , I_{Te} , Sb_{Te} 均会给单层 $\beta\text{-TeO}_2$ 引入磁性, 如图 8 和图 S8 (online) 所示. 磁性的引入可以使单层 $\beta\text{-TeO}_2$ 体系具有自旋极化电流, 有望用于自旋电子学器件^[50,51]. 当 F 替代 O_1 时, 体系的磁矩为 $0.66\mu_B$, 主要来源于与 F 原子未成键的近邻 Te 原子和 O 原子; 当 F 替代 O_2 时, 系统的总磁矩为 $0.59\mu_B$, 主要归因于与氧原子形成 3 个共价键的 Te 原子及其位于左上角的近邻 Te 原子. 由于 F 原子比 O 原子多一个电子,

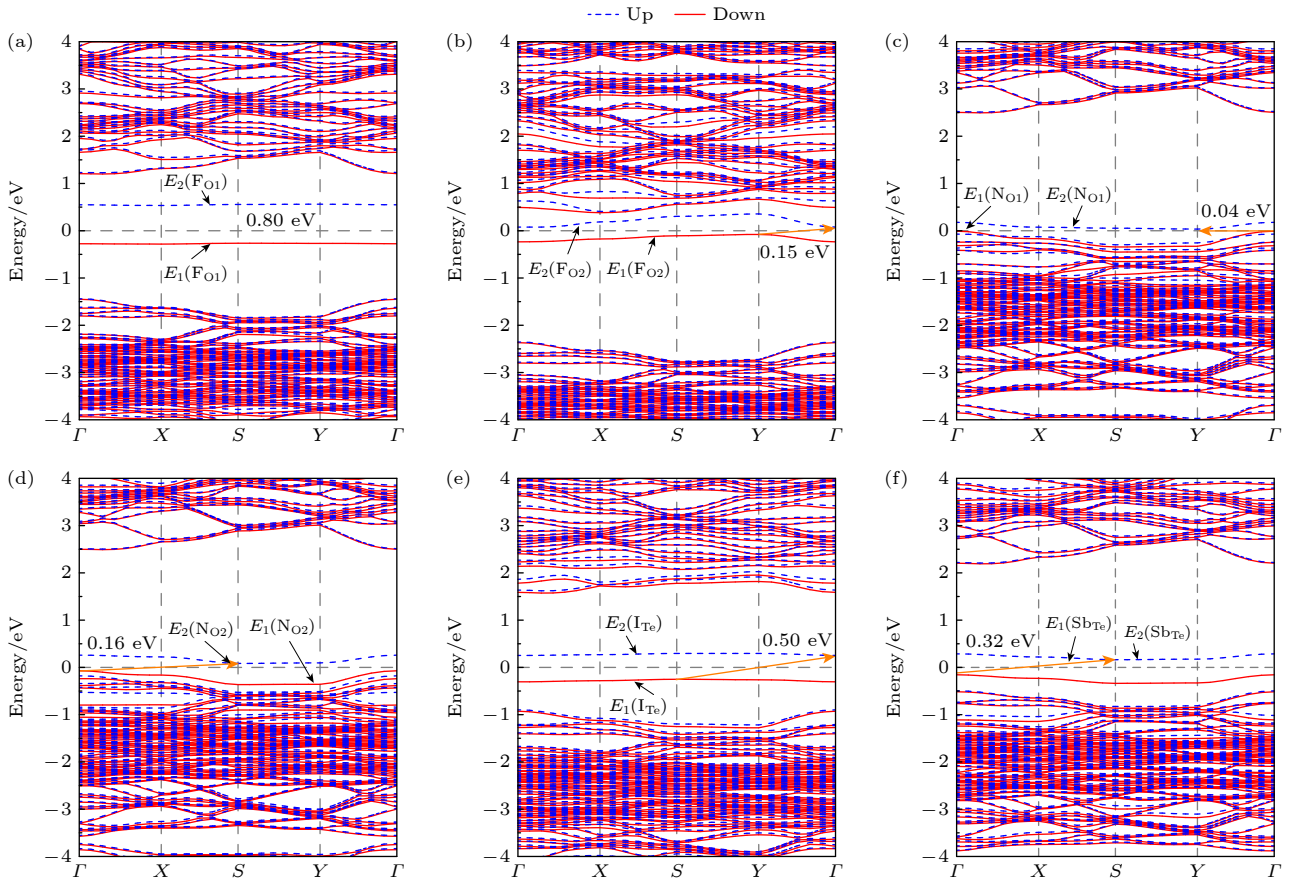


图 8 含有单原子替代缺陷的 $\beta\text{-TeO}_2$ 单层的电子能带结构 (a) 替代缺陷 F_{O1} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(F_{O1})$ 和 $E_2(F_{O1})$; (b) 替代缺陷 F_{O2} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(F_{O2})$ 和 $E_2(F_{O2})$; (c) 替代缺陷 N_{O1} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(N_{O1})$ 和 $E_2(N_{O1})$; (d) 替代缺陷 N_{O2} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(N_{O2})$ 和 $E_2(N_{O2})$; (e) 替代缺陷 I_{Te} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(I_{Te})$ 和 $E_2(I_{Te})$; (f) 替代缺陷 Sb_{Te} , 体系中的带隙中缺陷态记为 $E_1(Sb_{Te})$ 和 $E_2(Sb_{Te})$

Fig. 8. Electronic band structure of $\beta\text{-TeO}_2$ monolayers with single-atom substitution defects: (a) Substitution defect F_{O1} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(F_{O1})$ and $E_2(F_{O1})$; (b) substitution defect F_{O2} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(F_{O2})$ and $E_2(F_{O2})$; (c) substitution defect N_{O1} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(N_{O1})$ and $E_2(N_{O1})$; (d) substitution defect N_{O2} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(N_{O2})$ and $E_2(N_{O2})$; (e) substitution defect I_{Te} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(I_{Te})$ and $E_2(I_{Te})$; (f) substitution defect Sb_{Te} , the defect states in the band gap of the system are denoted as $E_1(Sb_{Te})$ and $E_2(Sb_{Te})$.

打破了原有的配位平衡, 因此替代两个不等价位置的 O 原子都会在带隙中引入缺陷态. 替代缺陷 F_{O1} 在带隙中产生了两个自旋极化的缺陷态 (记为 $E_1(F_{O1})$ 和 $E_2(F_{O1})$), 如图 8(a) 所示, 分别位于费米能级下方和上方, 这两条平坦的能带取代了原有的 VBM 与 CBM, 使带隙缩小为 0.80 eV. $E_1(F_{O1})$ 和 $E_2(F_{O1})$ 态的实空间分布几乎一样, 如图 9(a), (b) 所示, 都由缺陷近邻的 F 原子、Te 原子和 O 原子贡献, 这是由于这两条非简并的能带是由同一条轨道劈裂而来且不受其他轨道的干扰. 和替代缺陷 F_{O1} 一样, 替代缺陷 F_{O2} 在带隙中产生了两个自旋非简并的缺陷态 (记为 $E_1(F_{O2})$ 和 $E_2(F_{O2})$), 如图 8(b) 所示, 分别位于费米能级下方和上方. 系统转变成间接半导体, 其带隙为 0.15 eV, 导带底位于 Γ 点, 价带顶位于 Y 点. 图 9(c), (d) 为 $E_1(F_{O2})$ 和 $E_2(F_{O2})$ 态的实空间分布. 可以看出 $E_1(F_{O2})$ 缺

陷态主要源自左上角具有较大磁矩贡献的两个 Te 原子, 少量来自其他原子; $E_2(F_{O2})$ 缺陷态主要贡献来自两个 Te 原子及其邻近的氧原子. 图 S8 (online) 中的分波态密度 (PDOS) 显示, 带隙中的两个缺陷态分别主要来自 Te 和 O 的自旋向下和自旋向上轨道, 且 F 原子的贡献位于费米能级深处.

当 N 原子代替 O_1 原子时, 体系的总磁矩为 $0.67\mu_B$, 其中 N 原子的磁矩最大 (与其周围的 3 个 Te 原子成键), 其近邻原子对磁矩的贡献较小. 当 N 原子代替 O_2 原子时, 体系的总磁矩为 $0.74\mu_B$, 主要由 N 原子贡献, 部分近邻原子贡献较小. 可以发现 N 原子比 O 原子少一个电子, 替代两个不等价位置的 O 原子都会在带隙中引入缺陷态. 替代缺陷 N_{O1} 在导带附近中产生了两个自旋非简并的缺陷态 (记为 $E_1(N_{O1})$ 和 $E_2(N_{O1})$), 体系转变成 p 型间接带隙半导体, 带隙为 0.04 eV, 导带底位

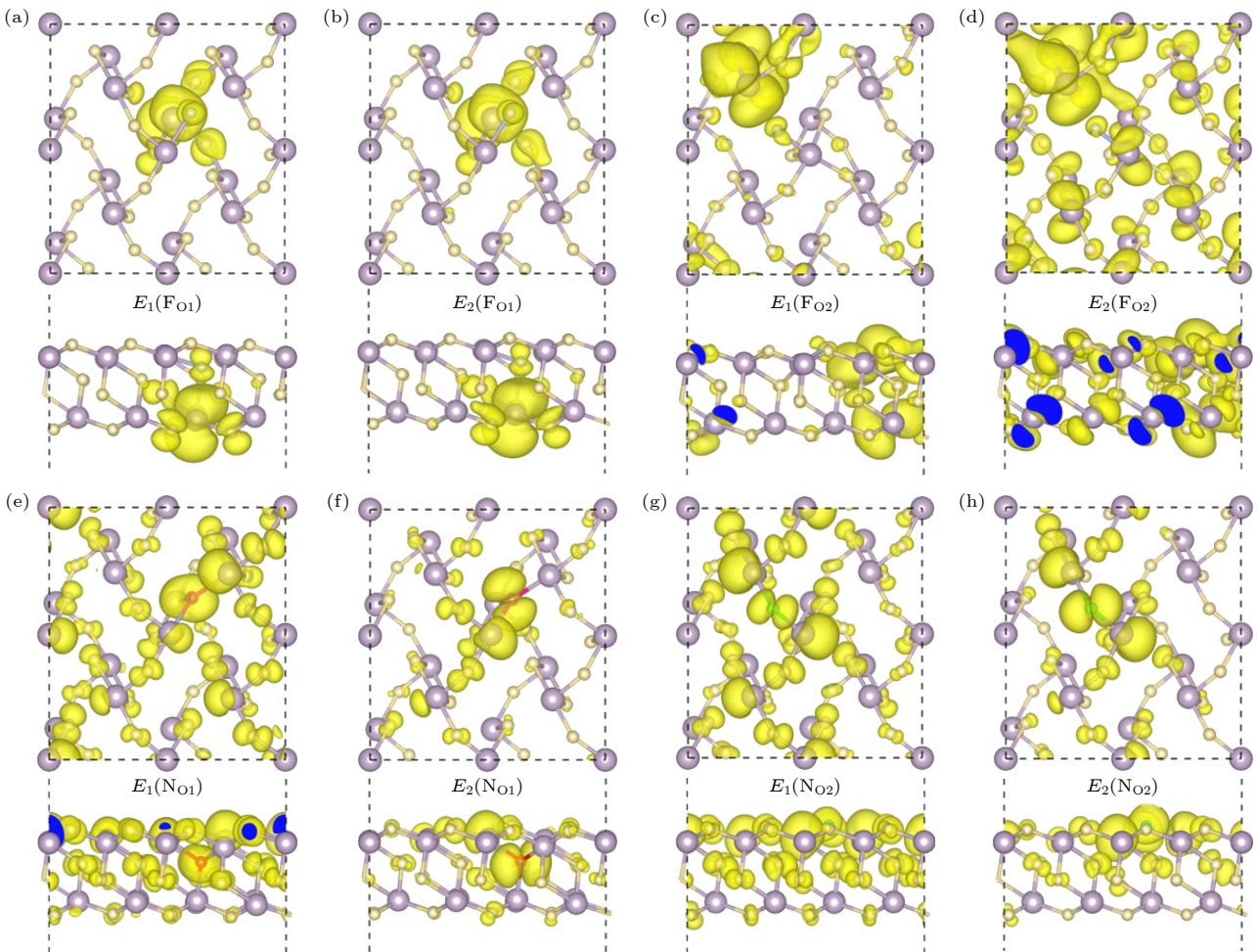


图 9 缺陷态的实空间部分电荷密度分布图 (a)–(h) β -TeO₂ 置换型缺陷中的 $E_1(F_{O1})$, $E_2(F_{O1})$, $E_1(F_{O2})$, $E_2(F_{O2})$, $E_1(N_{O1})$, $E_2(N_{O1})$, $E_1(N_{O2})$ 和 $E_2(N_{O2})$ 态

Fig. 9. Charge density of the states within the band gap associated with the defective β -TeO₂ structure: (a)–(h) $E_1(F_{O1})$, $E_2(F_{O1})$, $E_1(F_{O2})$, $E_2(F_{O2})$, $E_1(N_{O1})$, $E_2(N_{O1})$, $E_1(N_{O2})$ and $E_2(N_{O2})$ state in β -TeO₂ substitutional defect.

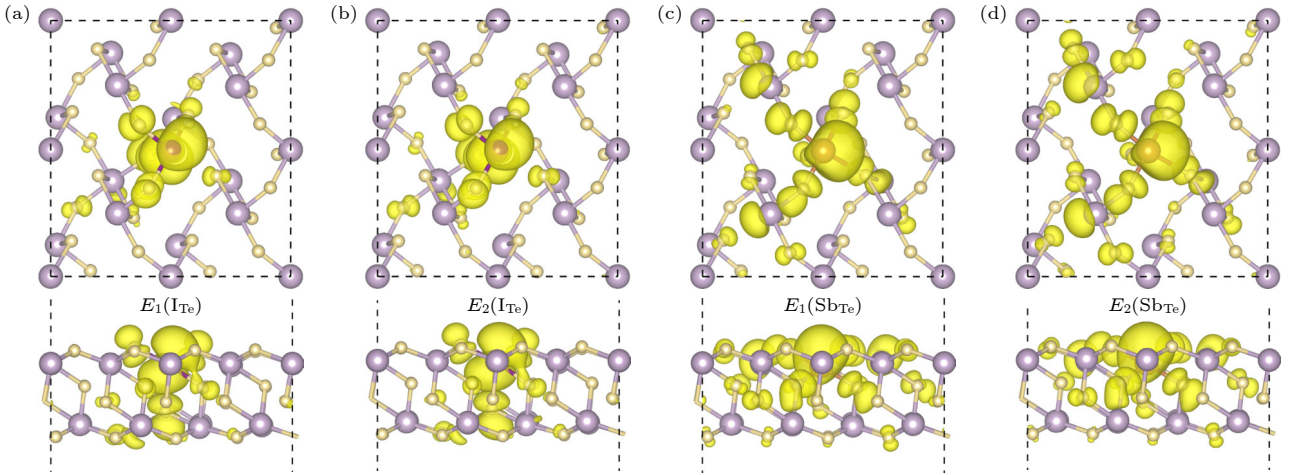


图 10 缺陷态的实空间部分电荷密度分布图 (a)–(d) β -TeO₂ 置换型缺陷中的 $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$, $E_1(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 态

Fig. 10. Charge density of the states within the band gap associated with the defective β -TeO₂ structure: (a)–(d) $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$, $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$, $E_1(\text{Sb}_{\text{Te}})$ and $E_2(\text{Sb}_{\text{Te}})$ state in β -TeO₂ substitutional defect.

于 Y 点而价带顶位于 Γ 点. 图 9(e), (f) 为 $E_1(\text{N}_{\text{O}1})$ 和 $E_2(\text{N}_{\text{O}1})$ 态的实空间分布, 其中 $E_1(\text{N}_{\text{O}1})$ 缺陷态的主要贡献来自 N 原子及其附近的一个 Te 原子, $E_2(\text{N}_{\text{O}1})$ 缺陷态的主要贡献来自 N 原子及其相邻的 Te 原子. 替代缺陷 $\text{N}_{\text{O}2}$ 也在导带附近中产生了两个自旋非简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{N}_{\text{O}2})$ 和 $E_2(\text{N}_{\text{O}2})$). 系统成为 p 型间接带隙半导体, 带隙为 0.15 eV, CBM 位于 S 点, VBM 位于 Γ 点. 图 9(g), (h) 为 $E_1(\text{N}_{\text{O}2})$ 和 $E_2(\text{N}_{\text{O}2})$ 态的实空间分布, $E_1(\text{N}_{\text{O}1})$ 缺陷态的主要贡献来自 N 原子及其附近的一个 Te 原子, $E_2(\text{N}_{\text{O}1})$ 缺陷态的主要贡献来自 N 原子及其相邻的 Te 原子.

当 I 原子代替 Te 原子时, 系统总磁矩为 $0.77\mu_{\text{B}}$, 主要贡献来自 I 原子和与其相邻的 3 个共价键合 (两个 Te—O 键, 一个 I—O 键) 的 O 原子. 当 Sb 原子代替 Te 原子时, 系统总磁矩为 $0.75\mu_{\text{B}}$, 主要来自 Sb 原子和 O 原子, 该 O 原子有 3 个共价键 (两个 Te—O 键, 一个 I—O 键). 分析发现, 虽然 I 原子相较 Te 原子多一个电子, 而 Sb 原子少一个电子, 但都会在带隙中引入缺陷态. 替代缺陷 I_{Te} 在导带附近中产生了两个自旋非简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$), 系统近似为 0.50 eV 间接带隙半导体. 图 10(a), (b) 为 $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$ 态的实空间部分电荷密度分布, $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$ 缺陷态主要由 I 原子及其周围的 O 原子的自旋向下和自旋向上轨道贡献. 替代缺陷 Sb_{Te} 在导带附近中产生了两个自旋非简并的缺陷态 (记为 $E_1(\text{I}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{I}_{\text{Te}})$), 系统是一个间接带隙 p 型半导

体, 带隙为 0.15 eV 且 CBM 位于 S 点, VBM 位于 Γ 点. 图 10(c), (d) 为 $E_1(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 的实空间部分电荷密度分布图. 可以发现 $E_1(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 和 $E_2(\text{Sb}_{\text{Te}})$ 缺陷态主要由 Te 原子及其周围原子的自旋向下和自旋向上轨道贡献.

4 结 论

本文通过密度泛函系统地研究了单层 β -TeO₂ 的 4 种类型的缺陷 (空位缺陷 ($\text{V}_{\text{O}1}$, $\text{V}_{\text{O}2}$, V_{Te})、间隙缺陷 (O_i , Te_i)、反位缺陷 ($\text{Te}_{\text{O}1}$, $\text{Te}_{\text{O}2}$, O_{Te}) 和替代缺陷 ($\text{F}_{\text{O}1}$, $\text{F}_{\text{O}2}$, $\text{N}_{\text{O}1}$, $\text{N}_{\text{O}2}$, I_{Te} , Sb_{Te})) 的结构稳定性、电子性质和磁学性质. 结合 β -TeO₂ 可能的竞争相分析, 发现贫氧条件下最易出现的空位、间隙、反位和替代缺陷分别是 $\text{V}_{\text{O}1}$, O_i , $\text{Te}_{\text{O}2}$ 和 F_{O} , 而富氧条件下是 $\text{V}_{\text{O}1}$, O_i , $\text{Te}_{\text{O}2}$ 和 Sb_{Te} . 研究进一步表明, 所有的空位缺陷、间隙缺陷和反位缺陷的引入都不会导致 β -TeO₂ 单层产生磁性, 且 β -TeO₂ 单层都能保持半导体特性. 其中, 空位缺陷 ($\text{V}_{\text{O}1}$, $\text{V}_{\text{O}2}$ 和 V_{Te})、间隙缺陷 (Te_i) 和反位缺陷 (O_{Te} , $\text{Te}_{\text{O}1}$ 和 $\text{Te}_{\text{O}2}$) 会在 β -TeO₂ 单层的带隙中引入丰富的自旋双重简并缺陷态, 从而导致体系的带隙显著减小; 而间隙缺陷 (O_i) 不会在带隙中引入缺陷态, 带隙基本保持不变. 通过计算每个缺陷态对应的部分电荷密度, 进一步揭示了各缺陷态的电子来源. 另一方面, 所有的替代缺陷 ($\text{F}_{\text{O}1}$, $\text{F}_{\text{O}2}$, $\text{N}_{\text{O}1}$, $\text{N}_{\text{O}2}$, I_{Te} , Sb_{Te}) 均使单层 β -TeO₂ 产生磁性, 对应磁矩分别为 $0.66\mu_{\text{B}}$, $0.59\mu_{\text{B}}$, $0.67\mu_{\text{B}}$, $0.74\mu_{\text{B}}$,

0.77 μB 和 0.75 μB . 这些缺陷在带隙中引入了自旋极化的缺陷态, 使体系转变为磁性半导体, 并导致带隙显著减小. 本文研究有助于理解二维 $\beta\text{-TeO}_2$ 的缺陷性质, 并为其在电学和自旋电子学器件方面的应用提供理论基础.

感谢武汉科技大学高性能计算中心为本工作提供的计算资源.

参考文献

- [1] Chaves A, Azadani J G, Alsalmán H, da Costa D R, Frisenda R, Chaves A J, Song S H, Kim Y D, He D, Zhou J, Castellanos-Gomez A, Peeters F M, Liu Z, Hinkle C L, Oh S H, Ye P D, Koester S J, Lee Y H, Avouris P, Wang X, Low T 2020 *npj 2D Mater. App.* **4** 29
- [2] Sheng C M, Dong X Q, Zhu Y X, Wang X Y, Chen X Y, Xia Y, Xu Z H, Zhou P, Wan J, Bao W Z 2023 *Adv. Funct. Mater.* **33** 2304778
- [3] Huang X H, Liu C S, Zhou P 2022 *npj 2D Mater. App.* **6** 51
- [4] Lemme M C, Akinwande D, Huyghebaert C, Stampfer C 2022 *Nat. Commun.* **13** 1392
- [5] Liu Y, Duan X D, Shin H J, Park S, Huang Y, Duan X F 2021 *Nature* **591** 43
- [6] Cheng Z, Cao R, Wei K K, Yao Y H, Liu X Y, Kang J L, Dong J J, Shi Z, Zhang H, Zhang X L 2021 *Adv. Sci.* **8** 2003834
- [7] Zhao Y H, Sun H R, Sheng Z, Zhang D W, Zhou P, Zhang Z X 2023 *Chin. Phys. B* **32** 128505
- [8] Fan Z W, Qu J Y, Wang T, Wen Y, An Z W, Jiang Q T, Xue W H, Zhou P, Xu X H 2023 *Chin. Phys. B* **32** 128508
- [9] Li L K, Yu Y J, Ye G J, Ge Q Q, Ou X D, Wu H, Feng D L, Chen X H, Zhang Y B 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 372
- [10] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X F, Tománek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [11] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [12] Mak K F, Lee C, Hone J, Shan J, Heinz T F 2010 *Phys. Rev. Lett.* **105** 136805
- [13] Kamal C, Chakrabarti A, Ezawa M 2016 *Phys. Rev. B* **93** 125428
- [14] Cai H, Gu Y, Lin Y C, Yu Y, Geohegan D B, Xiao K 2019 *Appl. Phys. Rev.* **6** 041312
- [15] Shi Y, Hamsen C, Jia X, Kim K K, Reina A, Hofmann M, Hsu A L, Zhang K, Li H, Juang Z Y, Dresselhaus M S, Li L J, Kong J 2010 *Nano Lett.* **10** 4134
- [16] Liu L, Liu C S, Jiang L L, Li J Y, Ding Y, Wang S Y, Jiang Y G, Sun Y B, Wang J L, Chen S Y, Wei D, Zhang D W, Zhou P 2021 *Nat. Nanotechnol.* **16** 874
- [17] Wu P, Reis D, Hu X S, Appenzeller J 2021 *Nat. Electron.* **4** 45
- [18] Migliato Marega G, Zhao Y, Avsar A, Wang Z, Tripathi M, Radenovic A, Kis A 2020 *Nature* **587** 72
- [19] Illarionov Y Y, Waltl M, Rzepa G, Kim J S, Kim S, Dodabalapur A, Akinwande D, Grasser T 2016 *ACS Nano* **10** 9543
- [20] Radisavljevic B, Kis A 2013 *Nat. Mater.* **12** 815
- [21] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N 2018 *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [22] Zhang C M, Wang R Y, Mishra H, Liu Y Y 2023 *Phys. Rev. Lett.* **130** 087001
- [23] Chang I C 1974 *Appl. Phys. Lett.* **25** 370
- [24] Zavabeti A, Aukarasereenont P, Tuohey H, Syed N, Jannat A, Elbourne A, Messalea K A, Zhang B Y, Murdoch B J, Partridge J G, Wurdack M, Creedon D L, Van Embden J, Kalantar-Zadeh K, Russo S P, Mcconville C F, Daeneke T 2021 *Nat. Electron.* **4** 277
- [25] Shi J, Sheng Z, Zhu L, Xu X, Gao Y, Tang D, Zhang K H L 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 101901
- [26] Guo S Y, Zhu Z, Hu X M, Zhou W H, Song X F, Zhang S L, Zhang K, Zeng H B 2018 *Nanoscale* **10** 8397
- [27] Biswas R K, Pati S K 2021 *Mat. Res. Bull.* **141** 111343
- [28] Guo S Y, Qu H Z, Zhou W H, Yang S A, Ang Y S, Lu J, Zeng H B, Zhang S L 2022 *Phys. Rev. Appl.* **17** 064010
- [29] Dong L P, Li P H, Zhao Y, Miao Y H, Peng B, Xin B, Liu W G 2022 *Appl. Surf. Sci.* **602** 154382
- [30] Zhang X D, Feng L P, Li H Y, Liu Y F, Liu P F, Zheng X Q, Qu M Y, Wang X T, He J 2023 *Mater. Today Nano* **24** 100392
- [31] Costa-Amaral R, Bae S, Vu T N H, Kumagai Y 2024 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **17** 1605
- [32] Xiao Z W, Qiu C, Wei S H, Hosono H 2025 *Chin. Phys. Lett.* **42** 016103
- [33] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [34] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [35] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [36] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [37] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [38] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [39] Paier J, Marsman M, Hummer K, Kresse G, Gerber I C, Ángyán J G 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 154709
- [40] Togo A, Oba F, Tanaka I 2008 *Phys. Rev. B* **78** 134106
- [41] Yi W C, Tang G, Chen X, Yang B C, Liu X B 2020 *Comput. Phys. Commun.* **257** 107535
- [42] Wang V, Xu N, Liu J C, Tang G, Geng W T 2021 *Comput. Phys. Commun.* **267** 108033
- [43] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van De Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [44] Wang Y Y, Chen Z Y, Hou T P, Wu K M, Lin H F 2023 *Comput. Mater. Sci.* **229** 112400
- [45] Van De Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [46] Jeong H Y, Lee S Y, Ly T H, Han G H, Kim H, Nam H, Jiong Z, Shin B G, Yun S J, Kim J, Kim U J, Hwang S, Lee Y H 2016 *ACS Nano* **10** 770
- [47] Hu Z H, Wu Z T, Han C, He J, Ni Z H, Chen W 2018 *Chem. Soc. Rev.* **47** 3100
- [48] Gupta S, Yang J H, Yakobson B I 2019 *Nano Lett.* **19** 408
- [49] Salomone M, Re Fiorentin M, Cicero G, Risplendi F 2021 *J. Chem. Phys.* **12** 10947
- [50] Sato K, Bergqvist L, Kudrnovský J, Dederichs P H, Eriksson O, Turek I, Sanyal B, Bouzerar G, Katayama-Yoshida H, Dinh V A, Fukushima T, Kizaki H, Zeller R 2010 *Rev. Mod. Phys.* **82** 1633
- [51] Karthikeyan J, Komsa H P, Batzill M, Krasheninnikov A V 2019 *Nano Lett.* **19** 4581

Point defects in the semiconducting β -TeO₂ monolayer: Structural stability and electronic properties*

XU Luya LIN Hengfu[†] LIU Huiying WU Dongyang
WANG Jie XU Zeliang

(Hubei Province Key Laboratory of Systems Science in Metallurgical Process, College of Science, Wuhan University of Science and Technology, Wuhan 430081, China)

(Received 18 November 2025; revised manuscript received 27 January 2026)

Abstract

Recently, the novel two-dimensional semiconductor material β -TeO₂ has been successfully synthesized in experiments and exhibits excellent optoelectronic properties, attracting growing attention and research interest. Using first-principles calculations based on density functional theory, we systematically investigate the structural stability, electronic properties, and magnetism of monolayer β -TeO₂ containing intrinsic point defects (vacancies, interstitials, and antisite defects) and substitutional defects. Several physical quantities-including defect formation energy, electronic band structure, projected density of states, partial charge density, and magnetic moments-are calculated. Under oxygen-poor conditions, the most readily formed vacancy, interstitial, antisite, and substitutional defects are V_{O1}, O_i, Te_{O2}, and F_O, respectively. Under oxygen-rich conditions, the corresponding defects are V_{O1}, O_i, Te_{O2}, and Sb_{Te}. The introduction of vacancy defects (V_{O1}, V_{O2}, and V_{Te}), interstitial defects (Te_i), and antisite defects (O_{Te}, Te_{O1}, and Te_{O2}) does not induce magnetism in monolayer β -TeO₂, and its semiconducting characteristics are preserved. However, these defects introduce multiple spin-degenerate defect states within the bandgap, leading to a significant reduction in bandgap size. In contrast, interstitial oxygen defects (O_i) neither induce magnetism nor produce in-gap defect states β ; the system retains its semiconducting character with an essentially unchanged bandgap. Conversely, all substitutional defects (F_{O1}, F_{O2}, N_{O1}, N_{O2}, I_{Te}, and Sb_{Te}) induce magnetism in monolayer β -TeO₂ and generate spin-polarized defect states within the bandgap, transforming the system into a magnetic semiconductor. The corresponding magnetic moments are 0.66 μ_B , 0.59 μ_B , 0.67 μ_B , 0.74 μ_B , 0.77 μ_B , and 0.75 μ_B , respectively. Furthermore, we provide a detailed analysis of the origin and mechanism of the defect states and magnetic moments. This study advances the understanding of defect properties in two-dimensional β -TeO₂ and provides a theoretical foundation for its applications in electronic and spintronic devices.

Keywords: monolayer β -TeO₂, defects, band gap, magnetism, first-principles calculations

DOI: [10.7498/aps.75.20251567](https://doi.org/10.7498/aps.75.20251567)

CSTR: [32037.14.aps.75.20251567](https://cstr.net/urn:cnki:sic:32037.14.aps.75.20251567)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12374191, 12204534).

[†] Corresponding author. E-mail: hflin@wust.edu.cn

二维半导体材料 β -TeO₂ 的点缺陷：结构稳定性和电学性能

徐陆雅 林恒福 刘慧莹 吴东阳 王洁 许泽梁

Point defects in the semiconducting β -TeO₂ monolayer: Structural stability and electronic properties

XU Luya LIN Hengfu LIU Huiying WU Dongyang WANG Jie XU Zeliang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 75, 090703 (2026) DOI: 10.7498/aps.75.20251567

CSTR: 32037.14.aps.75.20251567

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.75.20251567>

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

单层蓝磷带电点缺陷的结构稳定性及电子性质

Structural stability and electronic properties of charged point defects in monolayer blue phosphorus

物理学报. 2024, 73(13): 137301 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240011>

应变诱导单层NbSi₂N₄材料磁转变的第一性原理研究

First principles study of magnetic transition of strain induced monolayer NbSi₂N₄

物理学报. 2022, 71(20): 206303 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220939>

基于第一性原理计算单层IrSCl和IrSI的载流子迁移率

First-principles calculations of carrier mobility in monolayer IrSCl and IrSI

物理学报. 2024, 73(21): 217201 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20241044>

二维SiSnF₂中非磁性缺陷的影响和量子尺寸效应

Influence of non-magnetic defects and quantum size effects in two-dimensional SiSnF₂

物理学报. 2025, 74(6): 066401 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241503>

高压下三元半导体Al₄In₂N₆结构、弹性及电子性质的第一性原理研究

First-principles study of structure, elasticity, and electronic properties of ternary semiconductor Al₄In₂N₆ under high pressure

物理学报. 2025, 74(17): 177102 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20250287>

单层Z-Bi₂O₂Se本征点缺陷及光电性能

Intrinsic point defects and optoelectronic properties in monolayer Z-Bi₂O₂Se

物理学报. 2025, 74(12): 126301 <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241701>