

## Te 掺杂对二维 InSe 抗氧化性以及电子结构的影响\*

苗瑞霞<sup>†</sup> 谢妙春 程开 李田甜 杨小峰 王业飞 张德栋

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2023 年 1 月 1 日收到; 2023 年 3 月 23 日收到修改稿)

InSe 作为一种典型的二维层状半导体材料, 具有优异的电学性能以及适中可调的带隙, 在光电器件中表现出诱人的应用前景. 然而有研究表明, 单硒空位 (V<sub>Se</sub>) 体系的 InSe 易受 O<sub>2</sub> 分子影响, 造成 InSe 材料降解, 严重影响其在电子器件领域的应用. 本文基于 InSe 降解机理, 提出了碲 (Te) 替位掺杂的方法, 用于提升该材料的环境稳定性. 利用密度泛函理论对不同体系电子结构、吸附能、能量反应路径等进行分析, 发现 Te 掺杂不仅显著改善缺陷引起的 InSe 降解问题, 同时可消除 V<sub>Se</sub> 产生的缺陷态, 起到缺陷补偿作用. 具体研究结果如下: 1) O<sub>2</sub> 分子在 Te 掺杂 InSe 表面 (InSe-Te) 的解离能垒高达 2.67 eV, 说明其具有较强的抗氧化能力; 2) O<sub>2</sub> 分子在 InSe-Te 表面保持 3.87 Å 的距离, 吸附能仅有 -0.03 eV, 表明 O<sub>2</sub> 分子物理吸附在其单层表面; 3) Te 掺杂不仅提升材料抗氧化能力, 同时还消除了 V<sub>Se</sub> 产生的缺陷态. 该研究结果将有助于进一步提升 InSe 二维材料器件的环境稳定性, 推动 InSe 二维器件研究和发展.

关键词: InSe, 抗氧化性, 掺杂, 电子结构

PACS: 31.15.es, 61.72.-y

DOI: 10.7498/aps.72.20230004

## 1 引言

具有原子层厚度的层状材料被广泛认为是 21 世纪固态器件技术中具有巨大前景的材料<sup>[1]</sup>. 作为一种新型蜂窝状结构层状材料, InSe 因其优异的光电性质而受到广泛关注<sup>[2,3]</sup>. 单层 InSe 具有较小的电子有效质量  $m^*$  ( $m_{\text{InSe}}^* = 0.20 m_0$ , 其中,  $m_0$  为电子静止质量) 和较强的量子限域效应<sup>[4]</sup>, 其室温下电子迁移率高达  $10^3 \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ <sup>[5-7]</sup>. InSe 带隙随层数呈现较宽的变化范围, 包括 1.26 eV 的块体到 2.11 eV 的单层<sup>[8]</sup>. 然而有报道显示, 少层 InSe 可以在环境中保持数十天<sup>[9]</sup>, 暴露在空气中约一个月后, 光致发光 (PL) 光谱出现明显信号减弱或消失<sup>[7]</sup>. Balakrishnan 等<sup>[10]</sup> 研究发现二维 InSe 在环境条件下几天内可以保持其化学稳定性, 然而空气中的热退火会加速其氧化, 并在短时间内将 InSe

转化为 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这说明 InSe 容易被降解. Shi 等<sup>[11]</sup> 研究并分析了 InSe 的降解机理, 认为 InSe 降解起源于表面的硒空缺, 硒空缺与氧气反应会诱导硒空缺周围的局部变形, 进一步引起周围的 In—Se 键变形, 从而造成大面积降解.

为防止 InSe 降解, 在环境中保持良好的稳定性, 研究者曾采用多种方法进行 InSe 保护. Nan 等<sup>[12]</sup> 通过氧气等离子体处理增强薄层 InSe 的稳定性, 使其在大气氛围下可放置 3 周以上; Wang 等<sup>[13]</sup> 提出并对比了 MoTe<sub>2</sub>/InSe、石墨烯/InSe、h-BN/InSe 三种提高 InSe 热稳定性的异质结构, 发现 h-BN 覆盖后的 InSe 在空气有较好的稳定性. 这些研究成果虽然对 InSe 的稳定性有所提高, 然而并未从根本上解决 InSe 在氧气环境下降解的问题.

目前, 为改善环境中材料被氧化的现象, 元素掺杂的方法在实验和理论计算中已被报道. Yang 等<sup>[14]</sup> 通过输运特性实验以及原子力显微镜 (AFM) 和核

\* 国家自然科学基金 (批准号: 51302215, 62105260, 12004303) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通信作者. E-mail: miao9508301@163.com

磁共振 (NMR) 表明, 即使在空气中暴露 4 周后, 掺 Te 的 BP 薄片上也没有观察到严重腐蚀等情况, 说明 Te 掺杂显著抑制了 BP 降解; 同时, 通过考虑取代原子的情况对 Te 掺杂的少层 BP 进行了第一性原理计算, 其结果与文中的实验结果一致. Rahman 等<sup>[15]</sup> 在实验中提出了一种通过在  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  薄膜中掺杂 Te 来克服沉积的  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  薄膜暴露在空气中被氧化这一问题的策略. Li 等<sup>[16]</sup> 采用第一性原理计算通过金属掺杂 (Ti/Pb 元素掺杂)  $\text{MoS}_2$  的方法提升了涂层的致密度并减小了样品中缺陷的浓度.

本文基于前人研究的 InSe 降解机理, 提出碲 (Te) 替位掺杂 (InSe-Te) 的方法, 用于改善缺陷引起的 InSe 降解问题. 通过密度泛函理论研究了 Te 替位掺杂对单层 InSe 在  $\text{O}_2$  环境中的抗氧化性以及电子结构的影响.

## 2 计算模型及方法

### 2.1 理论模型

本文模型结构采用单层 InSe  $4 \times 4$  超晶胞共 64 个原子, 空间群为  $P6_3/mmc$ , 局域对称性为  $D_{6h}^4$ . 如图 1(a) 所示, InSe 的晶体结构包含 Se-In-In-Se 四个以共价键连接在一起的原子层, 层与层之间存在范德瓦耳斯力相互作用. In-In 与 In-Se 键的距离分别为 4.04 Å 和 2.67 Å, 晶格常数为 4.06 Å,

与文献 [6, 17, 18] 报道一致. 单层 InSe 的态密度主要由价带的 Se 4p, In 5p, 导带的 Se 4p, In 5s 轨道组成 (图 1(b)), 与文献 [18] 结果一致. 此外, 优化后  $\text{O}_2$  分子的键长为 1.23 Å<sup>[19]</sup>. 这些数据与理论和实验结果相符, 可以作为后续分析和研究的基础.

### 2.2 计算方法

本文第一性原理计算是基于密度泛函理论 (density function theory, DFT)<sup>[20,21]</sup> 的 VASP (Vienna *ab initio* simulation package)<sup>[22]</sup> 软件包, 用含有广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函来描述电子交换关联泛函<sup>[23-25]</sup>. 投影缀加平面波 (projected augmented wave, PAW) 方法用于描述离子实和价电子间的相互作用<sup>[26]</sup>. 计算氧分子吸附时采用 DFT-D3 方法描述长程范德瓦耳斯相互作用<sup>[27]</sup>. 平面波基组截断能为 450 eV, 能量收敛判据为  $10^{-5}$  eV/Å, 力收敛判据为 0.02 eV/Å. 为避免周期性重复导致的近邻层间相互作用, 在垂直单层的方向增加厚度为 20 Å 的真空层. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack 型网格<sup>[28]</sup>,  $K$  点取值为  $2 \times 2 \times 1$ <sup>[11,18]</sup>. 使用 CI-NEB (climbing-image nudged elastic band)<sup>[29]</sup> 方法寻找不同状态之间转换的最小能量路径以及势垒. 计算过程中均考虑了自旋极化.

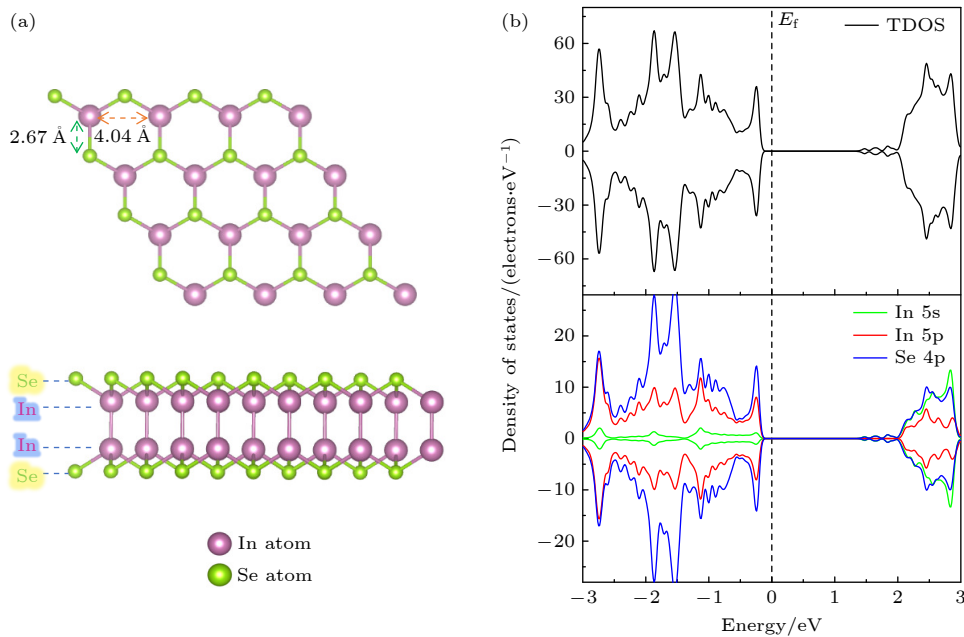


图 1 (a) 单层 InSe 晶体结构图 (顶视图和侧视图); (b) 单层 InSe 态密度图

Fig. 1. (a) Crystal structure diagrams of InSe monolayer (top view and side view); (b) the calculated density of states of InSe monolayer.

吸附能可以衡量 O<sub>2</sub> 分子在单层 InSe 表面的结构稳定性, 并将其定义为<sup>[30]</sup>

$$E_{ad} = E_{InSe+O_2} - E_{InSe} - E_{O_2}, \quad (1)$$

其中  $E_{InSe}$  和  $E_{InSe+O_2}$  分别为完美 InSe 单层和 O<sub>2</sub> 分子物理吸附到完美 InSe 单层上的能量;  $E_{O_2}$  是氧气分子的能量. 根据定义,  $E_{ad}$  为正值表示 O<sub>2</sub> 分子的吸附为吸热过程, 且吸附不稳定; 反之, 若  $E_{ad}$  为负值则表示 O<sub>2</sub> 分子的吸附为放热过程, 且吸附是稳定的.

为更好地理解 O<sub>2</sub> 分子和单层 InSe 之间的相互作用和相应的电子转移, 引入了差分电荷密度的计算<sup>[31]</sup>:

$$\Delta\rho = \rho_{AB} - \rho_A - \rho_B, \quad (2)$$

其中  $\rho_{AB}$  为 O<sub>2</sub> 分子吸附单层 InSe 的电荷密度;  $\rho_A$  和  $\rho_B$  分别为吸附分子 O<sub>2</sub> 以及催化剂 InSe 的电荷密度 (注: 在计算  $\rho_A$  和  $\rho_B$  时, 原子的位置必须和 AB 总体系中的一致).

### 3 结果与讨论

#### 3.1 Te 掺杂前后的晶体结构以及电子性质

图 2(a) 为 Te 掺杂前硒空位体系 (InSe-Vse) 结构图. 在出现单 Se 空位时, 空位周围三个配位未饱和的 In 原子轻微向平面内凹陷. In—Se 键的长度从完美体系的 2.67 Å 减小到含有硒空位体系的 2.66 Å, In—In 键的长度从 4.04 Å 减小到 3.43 Å,

与文献 [5] 的实验结果相似.

图 2(b) 是 Te 掺杂前 (InSe-Vse) 态密度分布图. 可以看出, 含有 Vse 的 InSe 态密度相对于完美 InSe 态密度 (图 1(b)), 在导带和价带附近产生了局域缺陷峰. 该缺陷峰在价带顶附近 (-0.3 eV 到 -0.1 eV, 峰宽为 0.2 eV), 主要由 In 5p 和 Se 4p 组成; 在导带底附近 (0.8—1.2 eV, 峰宽为 0.4 eV), 主要由 In 5s, In 5p 和 Se 4p 分别杂化引起. 其原因为原子空缺导致空位周围存在未饱和的化学键, 从而引入缺陷态, 即 Se 原子的缺失, 使得缺陷附近的电子倾向于向 In 原子转移, 诱导了 In 的轨道杂化, 因此 In 原子产生了新的能级, 呈现出局域峰.

图 3(a) 为 Te 掺杂后 (InSe-Te) 的结构图. 从图 3(a) 看出, Te 在空位处的吸附可认为是 Te 原子替代该处的 Se 原子. Te 元素的掺杂被 Vse 缺陷所捕获并形成稳定的 Te—In 键, 相较于单层表面形成一个凸起部分 (约 0.18 Å), 并对周围的 In 原子产生挤压, 使 Te 周围的 In—In 键键长减小 0.01 Å. Te—In 键键长为 2.84 Å, 比完整结构 Se—In 键键长减小 0.17 Å. 以上现象表明 Te 原子和空位缺陷体系之间产生了较强的相互作用. 从图 3(b) 可看出, Te 掺杂后, 缺陷态消失, 这说明 Te 掺杂补偿了空位缺陷, 明显消除了空位在禁带中产生的缺陷峰, 同时 In 5p, Se 4p 轨道向费米面移动, 总态密度与完美单层 InSe 的总态密度基本重合.

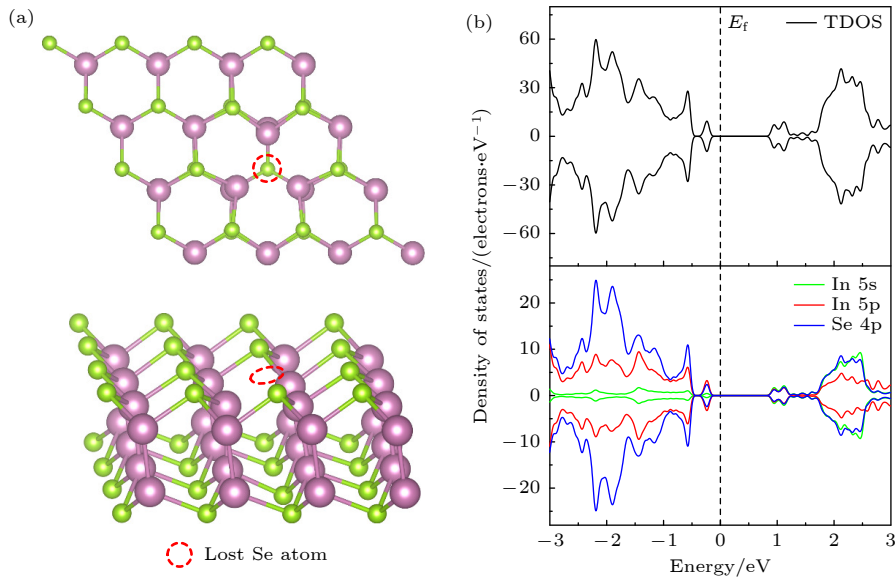


图 2 (a) InSe-Vse 晶体结构图 (顶视图以及侧视图); (b) InSe-Vse 态密度图

Fig. 2. (a) Crystal structure diagrams of InSe-Vse (top view and side view); (b) the calculated density of states of InSe-Vse.

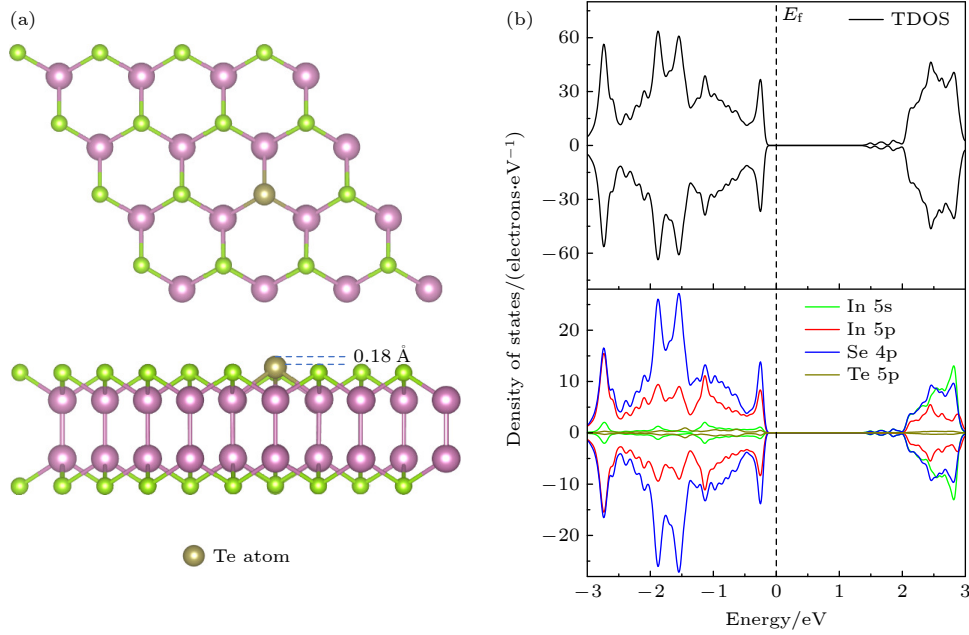


图 3 (a) InSe-Te 晶体结构图 (顶视图和侧视图); (b) InSe-Te 态密度图

Fig. 3. (a) Crystal structure diagrams of InSe-Te (top view and side view); (b) the calculated density of states of InSe-Te.

掺杂体系的形成能  $E_f$  是用来判断不同原子掺杂难易的物理量, 同时也可以表明杂质对该体系稳定性造成的影响. 掺杂原子 Te 在 InSe 上平均形成能为 [32,33]

$$E_f^{\text{Te}} = E_s - (E_p + \mu_{\text{Te}} - \mu_{\text{Se}}), \quad (3)$$

其中  $E_s$  为含一个替位原子 Te 衬底的总能,  $E_p$  为完整体系的总能,  $\mu_{\text{Te}}$  和  $\mu_{\text{Se}}$  分别为  $T = 0$  时 Te 和 Se 原子的化学势, 即在基态下晶体相每个分子的能量. 计算得 Te 原子替位掺杂的形成能为 0.40 eV. 为表征在单层中对于给定空位的稳定性, 定义形成能为  $H_f$  [34]:

$$H_f = E_{\text{vac}} + n_{\text{In}} \cdot \mu_{\text{In}} + n_{\text{Se}} \cdot \mu_{\text{Se}} - E_{\text{InSe}}, \quad (4)$$

其中  $E_{\text{vac}}$  和  $E_{\text{InSe}}$  分别为存在空位缺陷的和完美单层 InSe 的能量,  $\mu_{\text{In}}$  和  $\mu_{\text{Se}}$  分别为 In 和 Se 原子的化学势,  $n_{\text{In}}$  和  $n_{\text{Se}}$  分别为缺陷体系相比完美体系中缺失的 In 和 Se 原子的数量. 计算得 InSe-Vse 体系的形成能为 2.20 eV, 比 Te 原子替位掺杂的形成能大, 说明 Te 替位掺杂体系较稳定.

图 4(a)–(c) 分别为完美单层 InSe, InSe-Vse, InSe-Te 的能带结构图, 可以看出, 相比于完美单层, 含 Vse 的单层带隙有所下降, 并在禁带中引入了缺陷态, 引入的缺陷态将会影响电子的传输 [35,36]. 对于 InSe-Vse, 上下自旋各有 3 个缺陷态. 由于占据态 1 和 2 远离导带底, 而未占据态 3–6 远离价

带顶, 因此 Vse 不易提供或接收电子 [37]. 此外, 带隙中的缺陷态属于深受主态, 该类缺陷对二维 InSe 半导体的电子和光学性质不利 [18].

从图 4(c) 可以看出, Te 修补后缺陷能级消失, 能带结构和完美 InSe 的几乎相同, 说明 Te 替位掺杂起到缺陷补偿的作用. 综上所述, 可以认为 Te 掺杂对单层 InSe 中 Se 空位缺陷有显著的补偿作用.

### 3.2 Te 掺杂对 InSe 抗氧化性的影响

为了进一步分析 InSe-Te 的抗氧化性, 本文需要研究  $\text{O}_2$  分子吸附 InSe-Te 表面 (InSe-Te/ $\text{O}_2$ ) 的相互作用. 结构如图 5(a) 所示,  $\text{O}_2$  分子微倾斜吸附在 InSe-Te 表面, O 与 Te 原子平面距离为 3.87 Å, O—O 键长基本与分子态一致 (1.24 Å). 由 InSe-Te/ $\text{O}_2$  的态密度可以看出 (图 5(b)), 相比未吸附  $\text{O}_2$  分子的态密度图, 发生吸附  $\text{O}_2$  分子的态密度图基本没有变化, 说明 InSe-Te 具有很好的化学稳定性. 图 6 考虑了  $\text{O}_2$  分子在 InSe-Te 表面的吸附位点, 分别位于 Te 原子上方 ( $T_{\text{Te}}$ )、In 原子上方 ( $T_{\text{In}}$ )、Se 原子上方 ( $T_{\text{Se}}$ )、中心位上方  $T_{\text{hollow}}$ 、Se—Te 键桥位上方 ( $T_{\text{Se-Te}}$ ) 以及 In—Te 键桥位上方 ( $T_{\text{In-Te}}$ ) 等 8 种构型. 其中 Te 原子周围的 3 个 In 原子上方的位点分别为  $T_{\text{In1}}$ ,  $T_{\text{In2}}$ ,  $T_{\text{In3}}$ . 表 1 为  $\text{O}_2$  分子在 InSe-Te 表面不同位点的吸附能, 由表 1 知,  $\text{O}_2$  分子吸附在 Te 原子上方的吸附能相对较小

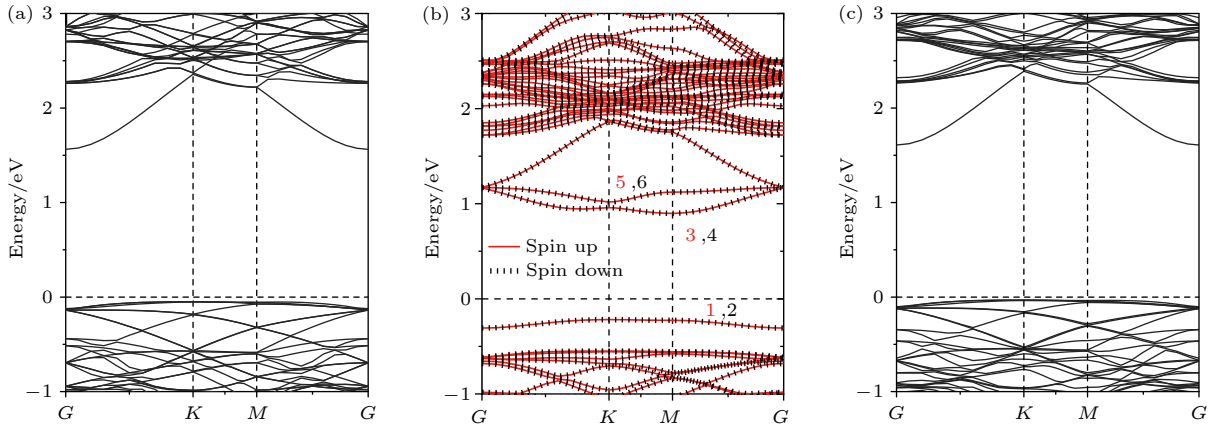


图 4 完美 InSe (a), InSe-Vse (b), InSe-Te (c) 的能带结构图  
 Fig. 4. Band structures of perfect InSe (a), InSe-Vse (b), and InSe-Te (c).

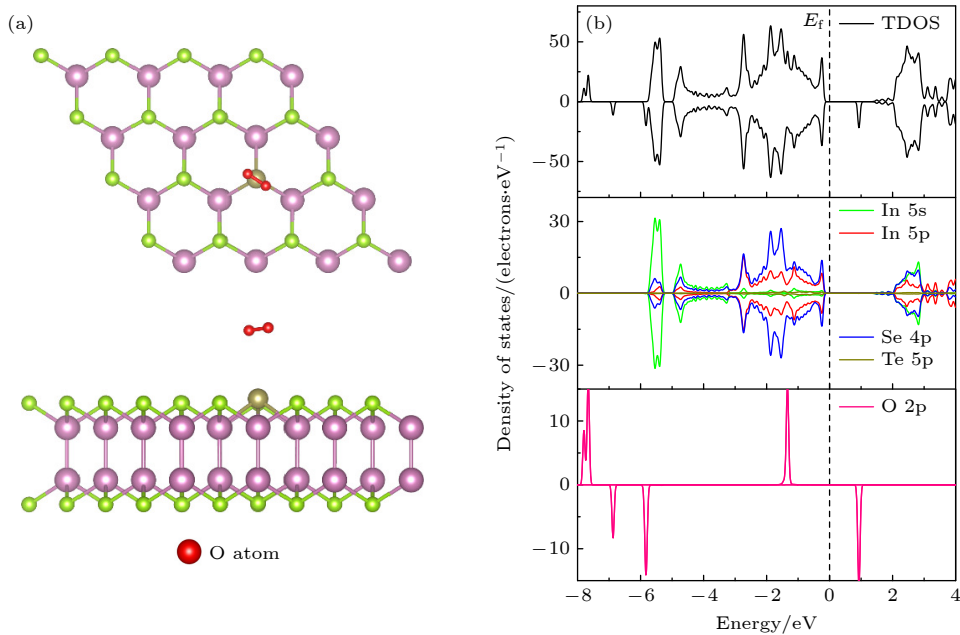


图 5 (a) InSe-Te/O<sub>2</sub> 晶体结构图 (顶视图和侧视图); (b) InSe-Te/O<sub>2</sub> 态密度图

Fig. 5. (a) Crystal structure diagrams of InSe-Te/O<sub>2</sub> (top view and side view); (b) the calculated density of states of InSe-Te/O<sub>2</sub>.

为-0.03, 为物理吸附状态, 则说明 Te 上方吸附最为困难. 表 2 列出了各个吸附体系的吸附能, 发现 O<sub>2</sub> 在 InSe-Te 表面比在完美表面的吸附能 (-0.09 eV) 还要低. 其原因可能是 O<sub>2</sub> 分子被 Te 替位掺杂后的表面所排斥, 有利于阻碍 O<sub>2</sub> 分子对其氧化腐蚀.

表 1 O<sub>2</sub> 分子在 InSe-Te 表面不同位点的吸附能  
 Table 1. Adsorption energy of O<sub>2</sub> molecule at different sites on InSe-Te surface.

吸附能	吸附位点					
	T <sub>Te</sub>	T <sub>hollow</sub>	T <sub>In</sub>	T <sub>Se</sub>	T <sub>Se-Te</sub>	T <sub>In-Te</sub>
E <sub>ad</sub> /eV	-0.03	-0.07	-0.08	-0.05	-0.07	-0.05

表 2 O<sub>2</sub> 在完美 InSe, InSe-Te, InSe-Vse 表面的吸附能 (E<sub>ad</sub>)、电荷转移量 (Δn<sub>e</sub>)、O—O 键长 (d) 以及原子距离高度 (h)

Table 2. Adsorption energy (E<sub>ad</sub>), charge transfer (Δn<sub>e</sub>), O—O bond length (d) and atomic distance height (h) of O<sub>2</sub> on perfect InSe, InSe-Te and InSe-Vse surfaces, respectively.

	E <sub>ad</sub> /eV	Δn <sub>e</sub> /e	d <sub>O-O</sub> /Å	h/Å
InSe/O <sub>2</sub>	-0.09 <sup>[18]</sup>	0.02 <sup>[18]</sup>	1.24 <sup>[18]</sup>	3.57 <sup>[18]</sup>
InSe-Te/O <sub>2</sub>	-0.03	0.01	1.23	3.87
InSe-Vse/O <sub>2</sub>	-0.11	0.10	1.24	1.70
InSe-Vse@O <sub>2</sub>	3.28	1.23	1.52	—

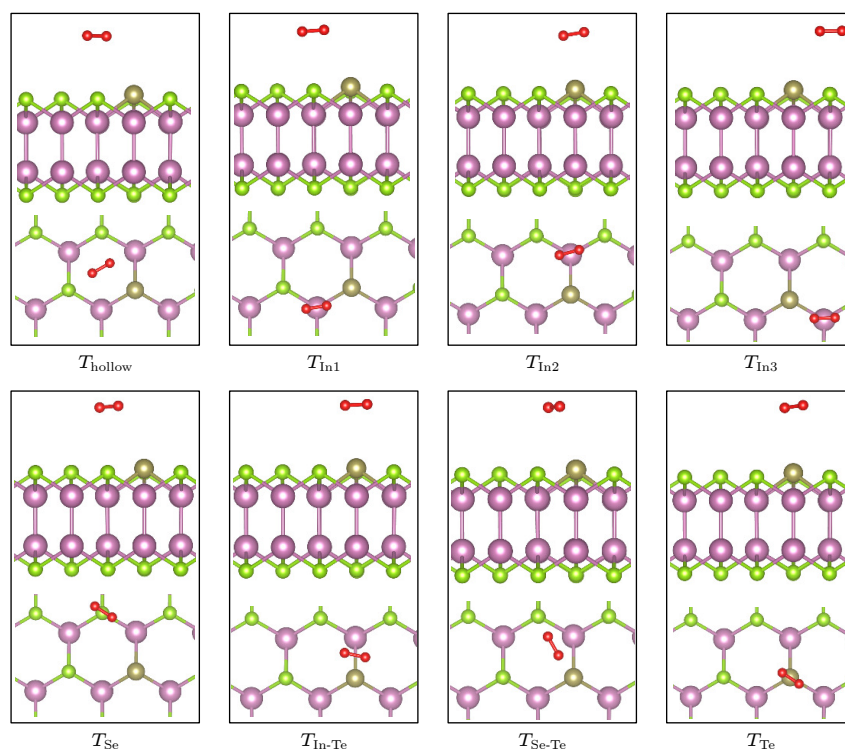

 图 6  $O_2$  分子在 InSe-Te 表面的吸附位点

 Fig. 6. Adsorption site of  $O_2$  molecule on the surface of InSe-Te.

为证明以上推测, 计算了吸附体系的 Bader 电荷转移量和差分电荷密度. 图 7(a) 和 (d) 以及图 7(b) 和 (e) 分别为  $O_2$  物理、化学吸附在 InSe-Vse 表面的差分电荷密度图. 从图 7(a) 和图 7(d) 可看出,  $O_2$  分子物理吸附在 InSe-Vse 表面 (InSe-Vse/ $O_2$ ). 若能进一步反应, 物理吸附将转变为化学吸附. 如图 7(b) 和图 7(e) 所示,  $O_2$  分子化学吸附在 InSe-Vse 表面 (InSe-Vse@ $O_2$ ), 即  $O_2$  分子进入空位并与相邻的 3 个 In 原子形成 In—O 键, 吸附物  $O_2$  分子的键长由 1.24 Å 被拉长至 1.52 Å. 表 2 列出了各个吸附体系的 Bader 电荷转移量, 其中在 InSe-Vse/ $O_2$  体系中,  $O_2$  分子有 0.10e 的电荷转移量, InSe-Vse@ $O_2$  体系中  $O_2$  获得了高达 1.23e 的电荷转移量, 说明电荷转移较为明显. 这是因为 Se 原子的缺失使得距离缺陷处最近的原子会产生一定数量的悬挂键, 且这些原子束缚电子的能力会相对增强. 此时在 Se 空位处吸附的  $O_2$  分子更容易与周围 In 原子成键, 形成的 In—O 键增大了对电子的束缚作用, 因此材料表现出 P 型半导体特性. 可以看出  $O_2$  分子显示出强大的吸引电子的能力. 以上结果说明  $O_2$  与 InSe-Vse 之间产生了强烈的相互作用.

然而, 通过 Te 元素填补硒空缺后的计算结果显示: 在 InSe-Te/ $O_2$  体系中  $O_2$  分子仅有 0.01e 的电荷转移量 (表 2), 说明 Te 替代掺杂体系对  $O_2$  分子的气敏特性不显著, 电荷转移不明显 (图 7(c) 和图 7(f)), 因而修补后表面具有良好的惰性. 通过以上数据对比分析得出  $O_2$  分子与 InSe-Te 的界面之间没有发生明显的电子重构现象, Te 元素修补硒空缺可以很好地保护单层表面不被氧化.

为进一步探索 InSe-Te 在  $O_2$  环境下的稳定性, 研究了  $O_2$  分子在其表面上吸附和解离的氧化机理. 具体反应途径如图 8 所示. 首先建立一个  $O_2$  分子吸附到单层 InSe-Te 上的结构 (IS 初始状态). 对于这种构型, 吸附的  $O_2$  分子倾向于平行在其表面, 位于 Se—Te 键桥位 ( $T_{Se-Te}$ ) 上方约 3.44 Å, 吸附能为 -0.07 eV, 说明其为典型的物理吸附. 随着  $O_2$  分子不断靠近表面, 过渡态的 O—O 键长被拉伸为 1.79 Å (TS 过渡态).  $O_2$  分子从物理到化学吸附所克服的能垒高达 2.67 eV, 最终氧气分子解离为两个氧原子, 一个氧原子吸附到 Se 原子上, 另一个则吸附在替位原子 Te 上 (FS 末态). 超高势垒说明  $O_2$  分子在 InSe-Te 单层上的解离在能量上和动力学上非常不利.

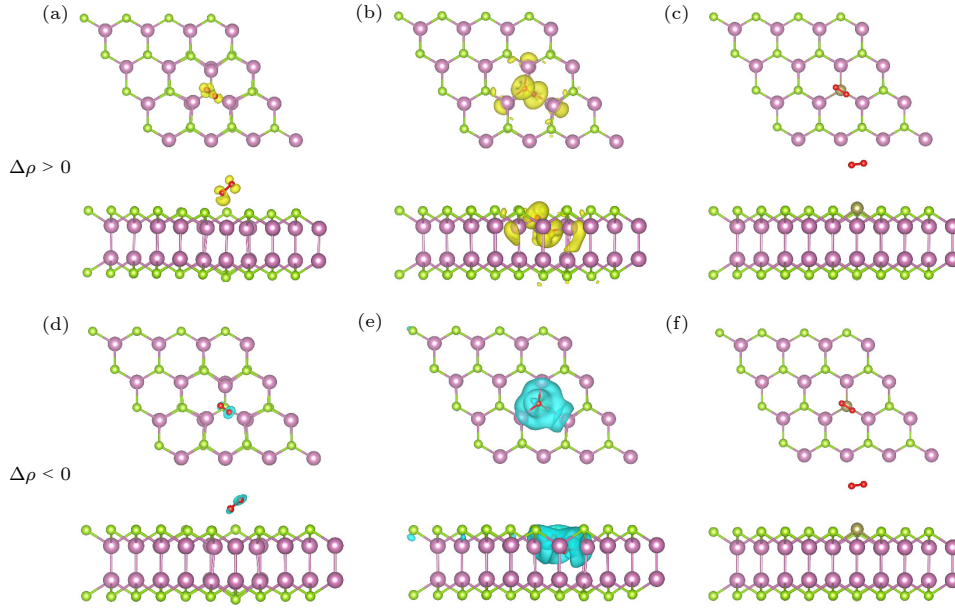


图 7  $O_2$  吸附于 InSe-Vse 和 InSe-Te 的差分电荷密度 (a), (d) InSe-Vse/ $O_2$ ; (b), (e) InSe-Vse@ $O_2$ ; (c), (f) InSe-Te/ $O_2$ . 分子-表面的差分电荷密度 ( $\Delta\rho$ , 等值面设为  $0.001e/\text{bohr}^3$ ), 黄色代表电子积累区域 ( $\Delta\rho > 0$ ), 蓝色代表电子缺失区域 ( $\Delta\rho < 0$ )

Fig. 7. Differential charge density of  $O_2$  adsorbed on InSe-Vse and InSe-Te: (a), (d) InSe-Vse/ $O_2$ ; (b), (e) InSe-Vse@ $O_2$ ; (c), (f) InSe-Te. Differential charge density of molecular-surface ( $\Delta\rho$ , the equivalent surface is set to  $0.001e/\text{bohr}^3$ ), yellow represents areas where electrons accumulate ( $\Delta\rho > 0$ ), blue is the electron missing region ( $\Delta\rho < 0$ ).

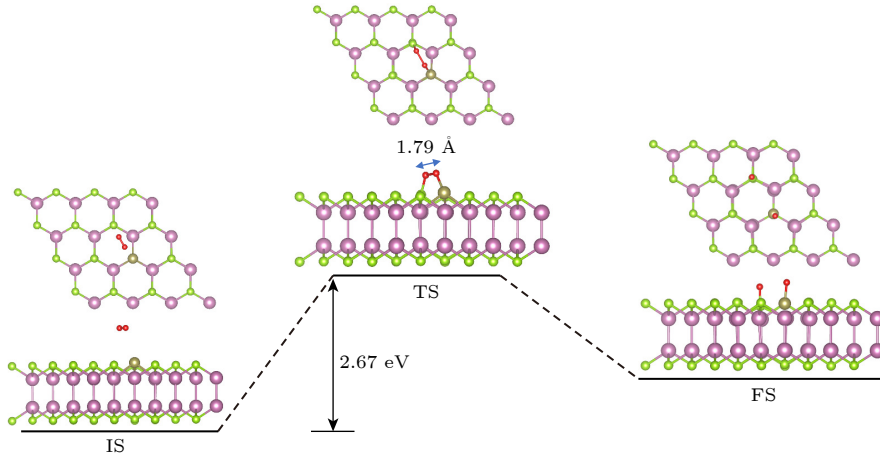


图 8  $O_2$  分子在 InSe-Te 上解离成两个 O 原子的反应途径, 其中 IS, TS 和 FS 代表初始状态、过渡态和末态

Fig. 8. Reaction pathway for an  $O_2$  molecule to dissociate into two O atom on InSe-Te, including initial state (IS), transition state (TS) and final state (FS).

此外, 对比了  $O_2$  分子在完美 InSe 单层表面以及 InSe-Vse 表面解离势垒. 图 9(a) 为  $O_2$  分子在完美单层 InSe 表面解离的反应途径, 其势垒为 2.84 eV, 与文献 [18] 结果一致. 超高势垒意味着物理到化学吸附很难发生, 表明  $O_2$  分子与本征 InSe 基本不发生相互作用; 图 9(b) 为  $O_2$  分子在 InSe-Vse 表面解离的反应途径, 其势垒为 0.09—0.14 eV, 与文献 [11] 结果相似. 但活化势垒比完美体系低得多, 表明缺陷单层 InSe 暴露在  $O_2$  中具有较高的氧

化速率, 易被氧化. 而  $O_2$  分子在 Te 钝化后的 InSe 单层表面解离势垒为 2.67 eV. 这表明 Te 修补硒空缺后的表面具有良好的抗氧化性, 并且在环境条件下非常稳定, 防止氧气进攻缺陷造成氧化降解.

以上计算结果表明  $O_2$  分子与 InSe-Te 的界面几乎不存在强烈化学反应. InSe-Te 可以通过排斥反应阻止  $O_2$  分子氧化 InSe, 有效抑制缺陷 InSe 在氧气环境下失效, 从而延缓了 InSe 在环境中的氧化降解.

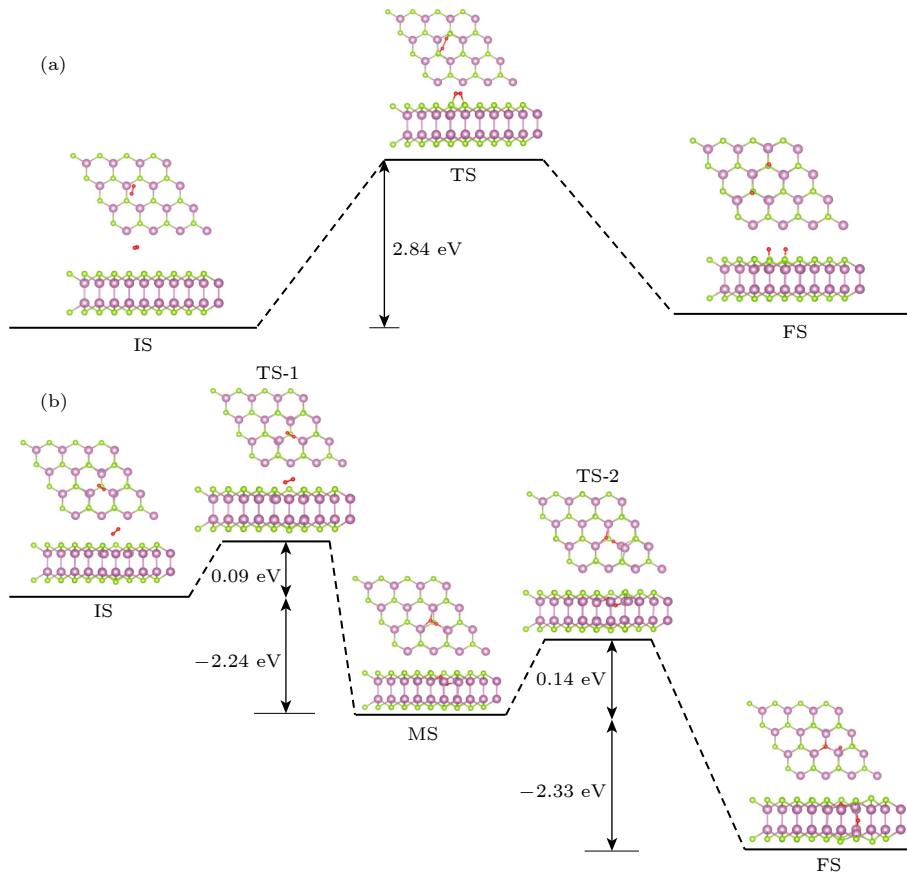


图 9  $O_2$  分子分别在 (a) 完美 InSe 和 (b) InSe-Vse 表面解离成两个 O 原子的反应途径, 其中 IS, TS, MS 和 FS 代表初始状态、过渡态、中间态和末态

Fig. 9. Reaction pathway for an  $O_2$  molecule to dissociate into two O atom on (a) InSe-Te and (b) InSe-Vse, including initial state (IS), transition state (TS), intermediate state (MS), and final state (FS).

## 4 结 论

本文基于第一性原理计算研究了 Te 替位掺杂对二维 InSe 抗氧化性的影响. 研究表明:

1) InSe-Te/ $O_2$  在氧气环境中为物理吸附状态, 吸附能仅有  $-0.03$  eV, 甚至比完美表面的吸附能 ( $-0.09$  eV) 还低, 其表面呈现良好的惰性.

2) 分析对比 Te 修补前后的 Bader 电荷和差分电荷密度可知, InSe-Te/ $O_2$  体系中  $O_2$  分子仅有  $0.01e$  的电子转移量, 电荷转移不明显, 其源于 Te 修补后表面的惰性.

3) 由  $O_2$  分子在 InSe-Te 上解离的能量路径表明,  $O_2$  分子从物理吸附到化学吸附需要克服的势垒高达  $2.67$  eV, 表明 Te 修补硒空缺后的表面具有抗氧化性.

4) Te 掺杂明显消除了原有的 Vse 缺陷峰或杂质带, 其态密度、能带结构和完美 InSe 基本一致.

本文提出了 Te 掺杂改善二维 InSe 环境稳定性的方法, 并对其影响机理进行了深入分析, 结果显示了 Te 掺杂后 InSe 表面不仅有优异的抗氧化特性, 进一步防止氧气腐蚀缺陷而造成的氧化, 还可以保持 InSe 电子性能不被退化, 为二维材料制造环境稳定的电子和光器件应用提供实验指导.

## 参考文献

- [1] Ang Y S, Cao L M, Ang L K 2021 *InfoMat* **3** 502
- [2] Xu K, Yin L, Huang Y, Shifa T A, Chu J W, Wang F, Cheng R Q, Wang Z X, He J 2016 *Nanoscale* **8** 16802
- [3] Huang W J, Gan L, Li H Q, Ma Y, Zhai T Y 2016 *CrystEngComm* **18** 3968
- [4] Sun Y H, Li Y W, Li T S, Biswas K, Patan A, Zhang L J 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001920
- [5] Ma D W, Ju W W, Tang Y N, Chen Y 2017 *Appl. Surf. Sci.* **426** 244
- [6] Sun C, Xiang H, Xu B, Xia Y D, Yin J, Liu Z G 2016 *Appl. Phys. Express* **9** 035203
- [7] Bandurin D A, Tyurnina A V, Yu G L, Mishchenko A, Zolyomi V, Morozov S V, Kumar R K, Gorbachev R V, Kudrynskiy Z R, Pezzini S, Kovalyuk Z D, Zeitler U,

- Novoselov K S, Patane A, Eaves L, Grigorieva I V, Fal'ko V I, Geim A K, Cao Y 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 223
- [8] Dai M J, Gao C F, Nie Q F, Wang Q J, Lin Y F, Chu J H, Li W W 2022 *Adv. Mater. Technol.* **7** 2200321
- [9] Tamalampudi S R, Lu Y Y, Kumar U R, Sankar R, Liao C D, Moorthy B K, Cheng C H, Chou F C, Chen Y T 2014 *Nano Lett.* **14** 2800
- [10] Balakrishnan N, Kudrynskiy Z R, Smith E F, Fay M W, Makarovskiy O, Kovalyuk Z D, Eaves L, Beton P H, Patane A 2017 *2D Mater.* **4** 025043
- [11] Shi L, Zhou Q H, Zhao Y H, Ouyang Y X, Ling C Y, Li Q, Wang J L 2017 *J. Phys. Chem. C* **8** 4368
- [12] Nan H Y, Guo S J, Cai S, Chen Z R, Zafar A, Zhang X M, Gu X F, Xiao S Q, Ni Z H 2018 *Semicond. Sci. Tech.* **33** 074002
- [13] Wang X Y, Nan H Y, Dai W, Lin Q, Liu Z, Gu X F, Ni Z H, Xiao S Q 2019 *Appl. Surf. Sci.* **467** 860
- [14] Yang B C, Wan B S, Zhou Q H, Wang Y, Hu W T, Lyu W M, Chen Q, Zeng Z M, Wen F S, Xiang J Y, Yuan S J, Wang J L, Zhang B S, Wang W H, Zhang J Y, Xu B, Zhao Z S, Tian Y J, Liu Z Y 2016 *Adv. Mater.* **28** 9408
- [15] Rahman R S, Asokan K, Zulfequar M 2022 *J. Phys. Chem. C* **126** 6065
- [16] Li Q, Zheng S X, Pu J B, Wang W Z, Li L, Wang L P 2019 *Appl. Surf. Sci.* **487** 1121
- [17] Ding Y, Wang Y L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 27848
- [18] Ma D W, Li T X, Yuan D, He C Z, Lu Z, Lu Z S, Yang Z X, Wang Y X 2018 *Appl. Surf. Sci.* **434** 215
- [19] Li X P, Xia C X, Song X H, Du J, Xiong W Q 2017 *J. Mater. Sci.* **52** 7207
- [20] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [21] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [22] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [23] Wei X, Dong C F, Xu A N, Li X G, MacDonald D D 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2238
- [24] Wu X, Vargas M C, Nayak S, Lotrich V, Scoles G 2001 *J. Phys. Chem. C* **115** 8748
- [25] Liu Z Y, Pan J B, Zhang Y Y, Du S X 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 027301 (in Chinese) [刘子媛, 潘金波, 张余洋, 杜世萱 2021 物理学报 **70** 027301]
- [26] Mortensen J J, Hansen L B, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035109
- [27] Moellmann J, Grimme S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7615
- [28] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [29] Henkelman G, Uberuaga B P, Jónsson H 2000 *J. Phys. Chem. C* **113** 9901
- [30] Kistanov A A, Cai Y Q, Kripalani D R, Zhou K, Dmitriev S V, Zhang Y W 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 4308
- [31] Sun J P, Liao Y M, Cao X C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036301 (in Chinese) [孙建平, 缪应蒙, 曹相春 2013 物理学报 **62** 036301]
- [32] Lin X L, Pan F C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 166102 (in Chinese) [林雪玲, 潘凤春 2013 物理学报 **62** 166102]
- [33] Wang Y, Li Y, Li Z B 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037101 (in Chinese) [王应, 李勇, 李宗宝 2016 物理学报 **65** 037101]
- [34] Guo Y, Zhou S, Bai Y Z, Zhao J J 2017 *J. Phys. Chem. C* **147** 104709
- [35] Qiu H, Xu T, Wang Z L, Ren W, Nan H Y, Ni Z H, Chen Q, Yuan S J, Miao F, Song F Q, Long G, Shi Y, Sun L T, Wang J L, Wang X R 2013 *Nat. Commun.* **4** 2642
- [36] Meng Y Z, Ling C Y, Xin R, Wang P, Song Y, Bu H J, Gao S, Wang X F, Song F Q, Wang J L, Wang X R, Wang B G, Wang G H 2017 *npj Quantum Mater.* **2** 16
- [37] Wang D, Li X B, Sun H B 2017 *Nanoscale* **9** 11619

# Effect of Te doping on oxidation resistance and electronic structure of two-dimensional InSe\*

Miao Rui-Xia<sup>†</sup> Xie Miao-Chun Cheng Kai Li Tian-Tian  
Yang Xiao-Feng Wang Ye-Fei Zhang De-Dong

(College of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunications, Xi'an 710121, China)

( Received 1 January 2023; revised manuscript received 23 March 2023 )

## Abstract

InSe is a typical two-dimensional (2D) layered semiconductor material, which has excellent electrical properties and moderate adjustable band gap. It is found that InSe has an attractive application prospect in optoelectronic devices. However, some studies have shown that InSe in a single selenium vacancy (V<sub>Se</sub>) system is easily degraded when exposed to the environment of O<sub>2</sub> molecule, which seriously affects the application of InSe in the field of electronic devices. In order to improve the environmental stability of the material, the substitution doping method of Te is proposed in this work. Density functional theory (DFT) is used to analyze the electronic structure, adsorption energy, Bader charge and energy reaction paths of the different systems. It is found that Te substitution doping can significantly improve the stability of InSe. At the same time, the defect state produced by V<sub>Se</sub> can be eliminated. The specific research results are as follows. First, the dissociation barrier of O<sub>2</sub> molecule on Te doped InSe surface (InSe—Te) is as high as 2.67 eV, indicating that Te-doped InSe has a strong antioxidant capacity. Second, the distance between O<sub>2</sub> molecule and the surface of InSe—Te is 3.87 Å, and the adsorption energy is only -0.03 eV, indicating that O<sub>2</sub> molecules are physically adsorbed on the monolayer surface. Third, Te doping not only improves the antioxidant capacity of the InSe, but also eliminates the defect state produced by V<sub>Se</sub>. Fourth, the Te-doping obviously eliminates the original V<sub>Se</sub> defect state or impurity band. The density of states and band structure of Te-doped InSe are almost the same as those of perfect InSe, which can maintain the stability of InSe structure and effectively reduce the damage of oxidation environment to defective InSe monolayer. The results of this study will be helpful in improving the environmental stability of InSe 2D material devices and promoting the research and development of InSe 2D devices.

**Keywords:** InSe, oxidation resistance, doping, electronic structure

**PACS:** 31.15.es, 61.72.-y

**DOI:** 10.7498/aps.72.20230004

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51302215, 62105260, 12004303).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [miao9508301@163.com](mailto:miao9508301@163.com)



## Te掺杂对二维InSe抗氧化性以及电子结构的影响

苗瑞霞 谢妙春 程开 李田甜 杨小峰 王业飞 张德栋

## Effect of Te doping on oxidation resistance and electronic structure of two-dimensional InSe

Miao Rui-Xia Xie Miao-Chun Cheng Kai Li Tian-Tian Yang Xiao-Feng Wang Ye-Fei Zhang De-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 123101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230004

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230004>

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

#### 硅和钇双掺杂对 $\gamma$ -TiAl基合金稳定性和抗氧化性的影响

Effects of Si and Y co-doping on stability and oxidation resistance of  $\gamma$ -TiAl based alloys

物理学报. 2019, 68(19): 196101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190490>

#### Ga, Ge, As掺杂对锂离子电池正极材料Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub>的电化学特性和电子结构影响的第一性原理研究

First-principles study of effects of Ga, Ge and As doping on electrochemical properties and electronic structure of Li<sub>2</sub>CoSiO<sub>4</sub> serving as cathode material for Li-ion batteries

物理学报. 2019, 68(18): 187101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190503>

#### 第一性原理研究Mn和Cu掺杂六钛酸钾(K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)的电子结构和光学性质

First-principles study of electronic structures and optical properties of Mn and Cu doped potassium hexatitanate (K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub>)

物理学报. 2018, 67(6): 067101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172356>

#### (Cu,N)共掺杂TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub>异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO<sub>2</sub>/MoS<sub>2</sub> heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

#### H, F修饰单层GeTe的电子结构与光催化性质

Electronic structure and photocatalytic properties of H, F modified two-dimensional GeTe

物理学报. 2020, 69(5): 056301 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191391>

#### 第一性原理研究Mg掺杂对LiCoO<sub>2</sub>正极材料结构稳定性及其电子结构的影响

First-principles study of effect of Mg doping on structural stability and electronic structure of LiCoO<sub>2</sub> cathode material

物理学报. 2021, 70(13): 138201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210064>