

单空位缺陷对二维 δ -InSe 稳定性的影响*

苗瑞霞[†] 王业飞 谢妙春 张德栋

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2023 年 5 月 31 日收到; 2023 年 9 月 26 日收到修改稿)

二维 InSe 半导体材料由于其优异的电学性能以及适中可调的带隙等优点, 引起了研究者的关注. 材料中的空位缺陷不仅影响材料的光电学特性, 还影响材料的环境稳定性. 相比于 InSe 材料中的其他相, δ -InSe 具有更优异的材料性能, 然而关于对该材料环境稳定性影响的研究未见报道. 本文基于密度泛函理论, 系统研究了 O_2 环境下二维 δ -InSe 材料的稳定性问题. 结果表明: 1) 在 O_2 环境下, 完美 δ -InSe 表面具有良好的惰性和稳定性, O_2 分子在其表面从物理吸附到解离吸附需要克服 1.827 eV 的势垒; 2) Se 空位 (V_{Se}) 的存在则会促进 δ -InSe 的氧化反应, 被氧化的过程仅需克服 0.044 eV 的势垒, 说明 V_{Se} 的存在使 δ -InSe 在 O_2 环境下的稳定性显著下降, 此外被 O_2 分子氧化的 δ -InSe 单层有利于 H_2O 分子的解离吸附; 3) 含有 In 空位 (V_{In}) 的 δ -InSe 被氧化的速率较慢, O_2 分子在 V_{In} 表面的物理吸附的吸附能和电荷转移与完美表面基本一致, 被氧化的过程需克服 1.234 eV 的势垒. 这一研究结果将更好地理解单空位缺陷对 δ -InSe 单层的氧化行为提供理论指导, 同时为高可靠二维 δ -InSe 器件的实验制备提供参考.

关键词: δ -InSe, O_2 , 单空位缺陷, 稳定性**PACS:** 31.15.es, 68.43.-h**DOI:** 10.7498/aps.73.20230904

1 引言

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, 在电子和光电子器件领域具有极为广泛的应用前景^[1,2]. 目前实验中常见的 InSe 主要有 3 种已知相, 分别为 $\beta(D_{3h})$, $\gamma(D_{3h})$ 和 $\varepsilon(D_{3h})$ ^[3-5], 均由同种单层结构 (D_{3h}) 按照不同的层间堆积方式构成. 2020 年, Zhang 等^[6] 结合人工智能粒子群优化算法与第一性原理计算, 从理论上设计出具有中心反演对称性的 D_{3d} 单层结构构成的二维 InSe 半导体, 分别是 $\delta(D_{3d})$, $\omega(D_{3d})$ 和 $\phi(D_{3d})$, 空间群分别为 $P\bar{3}m1$, $P6_3mc$, $R\bar{3}m$, 并且均具有良好的动力学和热力学稳定性. 与 D_{3h} 所构成的 3 种已知相相比, $\delta(D_{3d})$ -InSe 表现出更宽的带隙变化范围和更高的电子迁移率^[6].

二维半导体材料的环境稳定性是其在器件应

用中必须考虑的关键问题^[7-11]. 例如, Gao 等^[12] 发现 MoS_2 晶体管的性能易受空气中活性物质的影响, 当 MoS_2 晶体管暴露在空气中一个月后, 在其栅极和漏极施加电压时, 漏极电流降低了 2 个数量级. 部分二维材料中的空位缺陷是导致其在空气中不稳定的主要因素. 例如, Kc 等^[13] 发现完美 MoS_2 单层在空气中是惰性的, 由于 S 空位缺陷的产生, 导致其单层易被氧化; Guo 等^[14] 发现完美 GaSe 在 O_2 环境中具有较高的抗氧化性, 而含有 Se 空位缺陷的 GaSe 易受 O_2 分子影响. 有报道显示, 少层 InSe 在空气中可以短时间内保持环境稳定, 但暴露在空气中一个月后, 光致发光 (photoluminescence, PL) 光谱出现明显信号减弱或消失^[15]. 关于 δ -InSe 的环境稳定性研究目前未见报道. 因此, 研究 δ -InSe 在 O_2 环境下的稳定性对于研究和发展 InSe 半导体材料器件具有极其重要的意义.

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

[†] 通信作者. E-mail: miao9508301@163.com

本文将采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 研究二维 δ -InSe 材料在 O_2 环境下的稳定性. 研究结果将为深入了解 δ -InSe 的氧化行为提供有价值的参考, 同时, 为进一步推进二维 δ -InSe 半导体材料在电子、光电子等领域的应用进程提供研究思路.

2 计算方法

本文第一性原理计算基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT)^[16,17] 的 VASP (Vienna *ab initio* Simulation Package)^[18] 软件包. 采用含有广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函描述电子交换关联泛函^[19-21]. 采用投影缀加平面波 (projector-augmented wave, PAW) 方法描述离子实和价电子的相互作用^[22]. 采用 DFT-D3 方法描述 O_2 分子吸附在 InSe 表面的长程范德瓦耳斯相互作用^[23]. 平面基组的截断能设置为 450 eV, 能量收敛判据为 10^{-5} eV/Å ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), 力收敛判据为 0.02 eV/Å. 真空层厚度设置为 20 Å, 避免周期性重复导致的相互作用. 布里渊区积分采用 Monkhorst-Pack^[24] 型网格, k 点取值 $2 \times 2 \times 1$. 使用 CI-NEB (climbing-image Nudged elastic band)^[25] 方法寻找不同状态之间转换的最小能量路径以及势垒.

为研究 O_2 分子在 δ -InSe 表面最稳定的吸附构型, 本文所用到的吸附能计算表达式为^[26]

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

其中, $E_{\text{InSe}+O_2}$ 表示完美或含有空位缺陷的 δ -InSe 单层的能量; E_{InSe} 表示 O_2 分子物理吸附在 δ -InSe 单层的能量; E_{O_2} 为 O_2 分子的能量. 根据定义, E_{ad} 负 (正) 值表示吸附过程为放 (吸) 热.

为更好地理解 O_2 分子和 δ -InSe 单层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^[27]:

$$\Delta\rho = \rho_{\text{AB}} - \rho_{\text{A}} - \rho_{\text{B}}, \quad (2)$$

其中, ρ_{AB} 为 O_2 分子吸附在 δ -InSe 单层的电荷密度; ρ_{A} 和 ρ_{B} 分别为 O_2 分子以及 δ -InSe 的电荷密度.

3 结果与讨论

3.1 完美 δ -InSe 单层的稳定性

本文构建的 δ -InSe 是单层 $4 \times 4 \times 1$ 超胞结构. 如图 1(a) 所示, 该构型在层间方向上具有 Se-In-In-Se 的原子层顺序, 其空间群为 $P\bar{3}m1$, 晶格常数为 $a = b = 4.08 \text{ \AA}$, Se-In 键长为 2.68 \AA , In-In 键长为 2.78 \AA , 与文献 [6] 中报道的结果一致. 完美 δ -InSe 单层的能带结构如图 1(b) 所示, 其带隙大小为 1.45 eV, 高对称点路径为 Γ -M-K- Γ , 导带底 (CBM) 位于 Γ 点, 价带顶 (VBM) 位于 Γ 点和 M 点之间. 图 1(c), (d) 为完美 δ -InSe 单层的总态密度 (TDOS) 和分波态密度 (PDOS), 可以看出 VBM 主要由 Se 4p 和 In 5p 态组成, CBM 主要由 Se 4p 和 In 5s 态组成.

图 2 考虑了 O_2 分子物理吸附在 δ -InSe 单层表面不同的吸附位点^[14], 其中包括 In 原子顶部 (T_{In}), 上层 Se 原子顶部 (T_{Se1}), 下层 Se 原子顶部 (T_{Se2}) 和 Se-Se 桥位顶部 (T_{B}). 同时, 对于每个吸附位点构建了两种分子取向, 即 O_2 分子平行 ($O_2 // \delta$ -InSe) 或垂直 ($O_2 \perp \delta$ -InSe) 于 δ -InSe 单层表面. 表 1 列出了每一种构型的吸附能 (E_{ad}) 和吸附距离 (h_{ave}), h_{ave} 为两个 O 原子与 δ -InSe 表面最短距离的平均值. 根据所有构型的吸附能, 发现 O_2 分子最稳定的吸附构型为图 2(a), 其吸附能为 -0.078 eV , 吸附距离为 3.19 \AA , O-O 键键长保持不变 (1.23 \AA). 因此, 可以说明 O_2 分子物理吸附在完美 δ -InSe 表面, 并且完美 δ -InSe 表面具有良好的惰性.

为进一步研究完美 δ -InSe 单层的稳定性, 分析了 O_2 分子在完美 δ -InSe 单层表面的物理吸附到解离吸附的反应途径, 如图 3 所示. O_2 分子物理吸附在 δ -InSe 单层表面 (初态 (IS)), 吸附距离为 3.30 \AA , O-O 键键长为 1.23 \AA . 随着 O_2 分子不断

表 1 O_2 分子在完美 δ -InSe 单层表面吸附的吸附能 (E_{ad}) 和吸附距离 (h_{ave})

Table 1. Adsorption energy (E_{ad}) and adsorption distance (h_{ave}) of O_2 molecules on perfect δ -InSe monolayer surface.

δ -InSe	T_{In} site		T_{Se2} site		T_{B} site		T_{Se1} site	
	$h_{\text{ave}}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV	$h_{\text{ave}}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV	$h_{\text{ave}}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV	$h_{\text{ave}}/\text{\AA}$	E_{ad}/eV
$O_2 // \delta$ -InSe	3.19	-0.078	3.30	-0.076	3.59	-0.064	3.65	-0.049
$O_2 \perp \delta$ -InSe	3.46	-0.070	3.82	-0.060	4.17	-0.047	4.19	-0.036

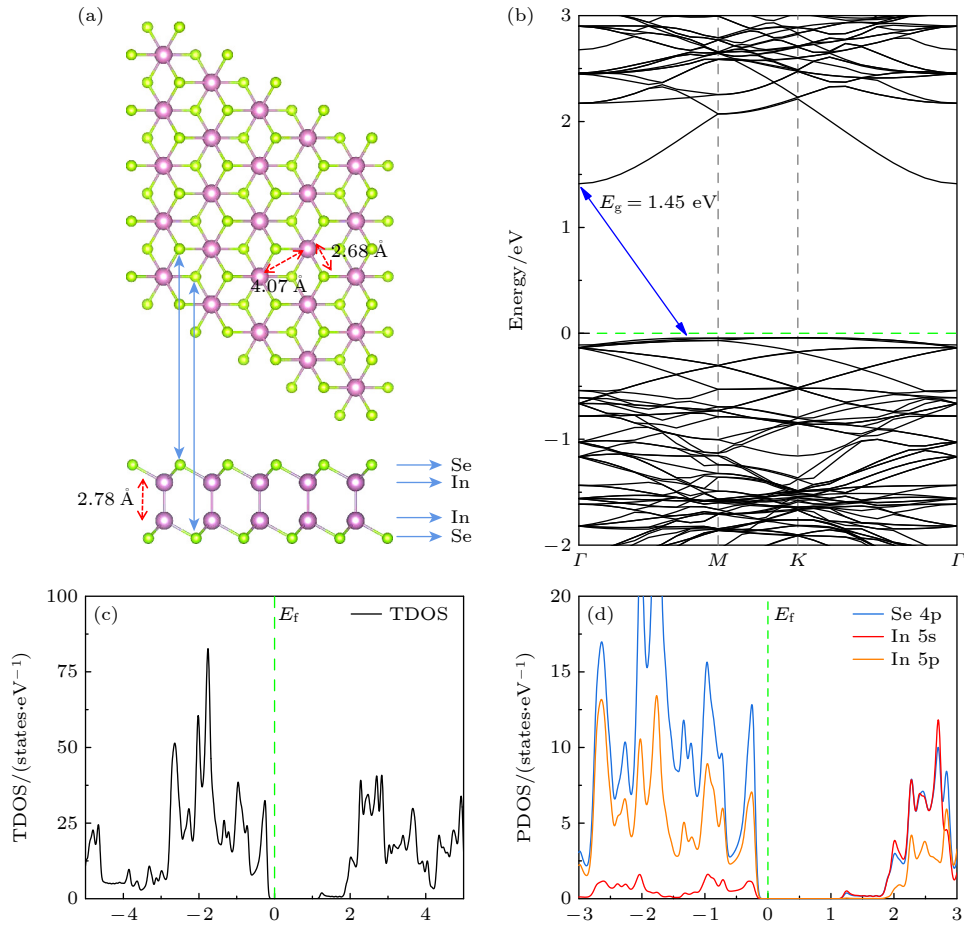


图 1 完美 δ -InSe 单层的晶体结构、能带结构和态密度图 (a) 完美 δ -InSe 单层超胞结构 (俯视图和侧视图), 绿色代表 Se 原子, 紫色代表 In 原子; (b) 完美 δ -InSe 单层的能带结构, 蓝色实线箭头代表带隙 (E_g), 绿色虚线代表费米能级 (E_f); (c), (d) 完美 δ -InSe 单层的 TDOS 和 PDOS

Fig. 1. Crystal structure, band structure, and density of states diagram of perfect δ -InSe monolayer: (a) Supercell structure of perfect δ -InSe monolayer (top view and side view), where green represents Se atoms and purple represents In atoms; (b) band structure of perfect δ -InSe monolayer, where the blue solid arrow represents the band gap (E_g) and the green dashed line represents the Fermi level (E_f); (c), (d) TDOS and PDOS of perfect δ -InSe monolayer.

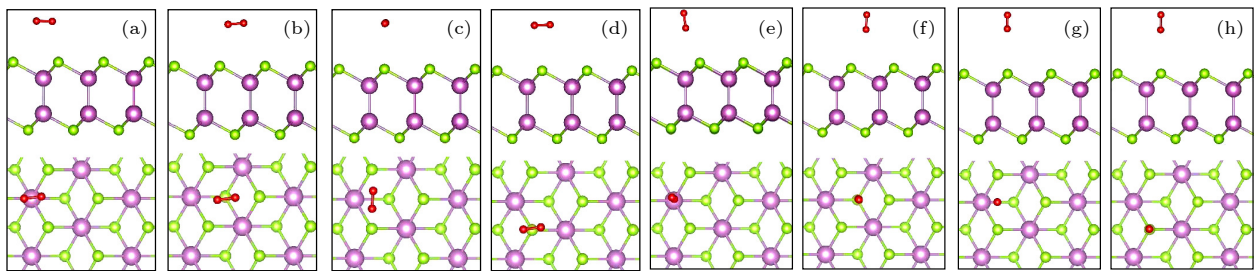


图 2 O_2 分子在完美 δ -InSe 单层表面的不同吸附位点 (侧视图和俯视图), 红色代表 O 原子 (a), (e) T_{In} ; (b), (f) T_{Se2} ; (c), (g) T_B ; (d), (h) T_{Se1}

Fig. 2. Different adsorption sites of O_2 molecules on the perfect δ -InSe monolayer surface (side view and top view), with red representing O atoms: (a), (e) T_{In} ; (b), (f) T_{Se2} ; (c), (g) T_B ; (d), (h) T_{Se1} .

接近表面, 过渡态 (TS) 的 O—O 键断裂, 其中一个 O 原子吸附在 Se 原子上, 另一个则吸附在 In 原子上. 末态 (FS) 的 O 原子分别插入到两侧的 In—Se 键中形成 In—O—Se 键, 所形成的 Se—O 键和

In—O 键长分别为 1.77 Å 和 2.12 Å. O_2 分子从物理吸附到解离吸附的过程需要克服 1.827 eV 的势垒, 较高的势垒表明其在 O_2 环境中被氧化的速率非常慢.

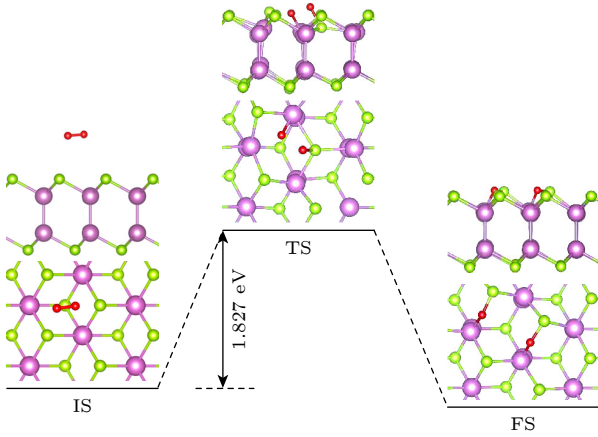


图 3 O_2 分子在完美 $\delta\text{-InSe}$ 单层上解离成两个 O 原子的反应途径

Fig. 3. Reaction pathway for an O_2 molecule to dissociate into two O atom on perfect $\delta\text{-InSe}$ monolayer.

3.2 含有单空位缺陷 $\delta\text{-InSe}$ 单层的稳定性

图 4(a) 为含有 V_{Se} 缺陷的 $\delta\text{-InSe}$ 单层 ($\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$) 超胞结构, 围绕 V_{Se} 的 3 个上层 In 原子向

V_{Se} 中心发生偏移, 导致周围的 Se—In 键和 In—In 键分别拉伸至 2.72 Å 和 2.83 Å. 图 4(b) 为 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 的能带结构, 其带隙大小为 1.02 eV, 与完美 $\delta\text{-InSe}$ 单层带隙相比减小了 0.43 eV. CBM 位于 M 点, VBM 位于 K 点. 图 4(c), (d) 为 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 的 TDOS 和 PDOS, 与完美 $\delta\text{-InSe}$ 的态密度 (见图 1(c)) 相比, 可以看出在 VBM 和 CBM 附近产生了缺陷峰. 该缺陷峰在 VBM 附近 (-0.3 到 -0.1 eV), 峰宽为 0.3 eV, 主要由 Se 4p 和 In 5p 态组成; 在 CBM 附近 (0.8 — 1.2 eV), 峰宽为 0.6 eV, 主要由 Se 4p, In 5s 和 In 5p 态组成.

含有 V_{In} 缺陷的 $\delta\text{-InSe}$ 单层 ($\delta\text{-InSe-V}_{\text{In}}$) 超胞结构如图 5(a) 所示, V_{In} 底部的 In 原子向上偏移, 而 V_{In} 顶部的 3 个未配位的 Se 原子向下偏移, 且与顶部的 In 原子形成 Se—In 键 (键长为 2.87 Å). 根据 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{In}}$ 的能带结构和态密度 (图 5(b)—(d)), 可以看出在费米能级 (E_f) 附近出现了明显的缺陷峰, 自旋向上和自旋向下的自旋态劈裂.

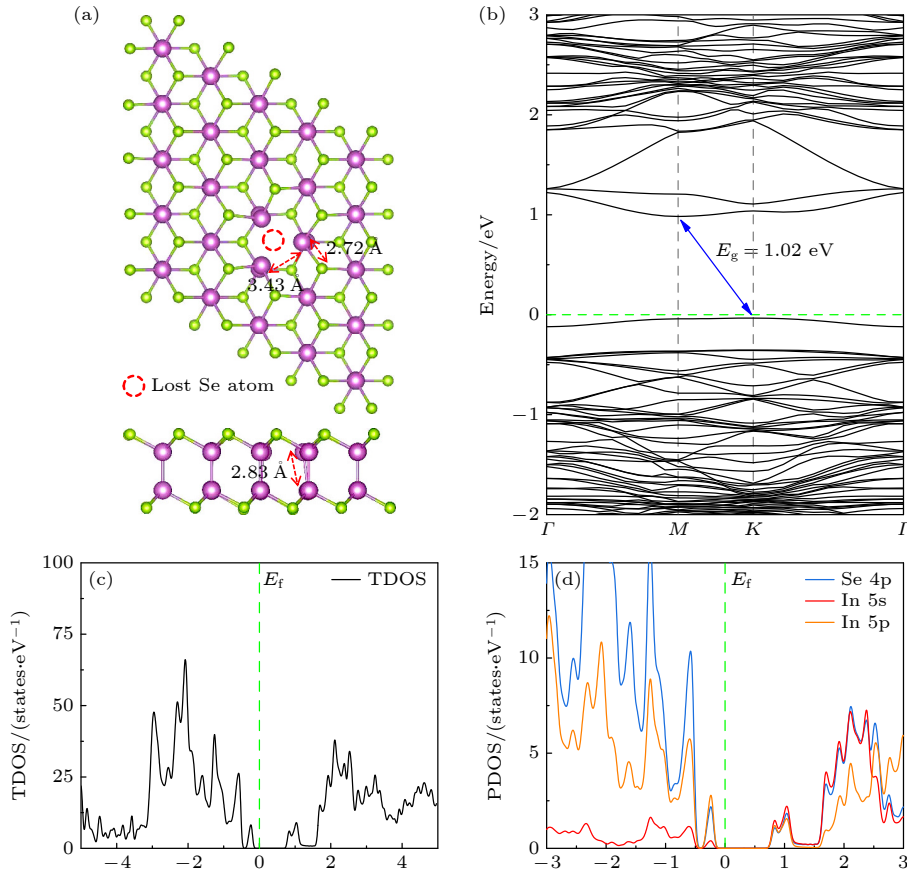


图 4 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 的晶体结构、能带结构和态密度图 (a) $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 晶体结构 (俯视图和侧视图); (b) $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 的能带结构, 蓝色实线箭头代表带隙 (E_g), 绿色虚线代表费米能级 (E_f); (c), (d) $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 单层的 TDOS 和 PDOS

Fig. 4. Crystal structure, band structure, and density of states diagram of $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$: (a) Crystal structure diagrams of $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ (top view and side view); (b) band structure of $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$, where the blue solid arrow represents the band gap (E_g) and the green dashed line represents the Fermi level (E_f); (c), (d) TDOS and PDOS of $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$.

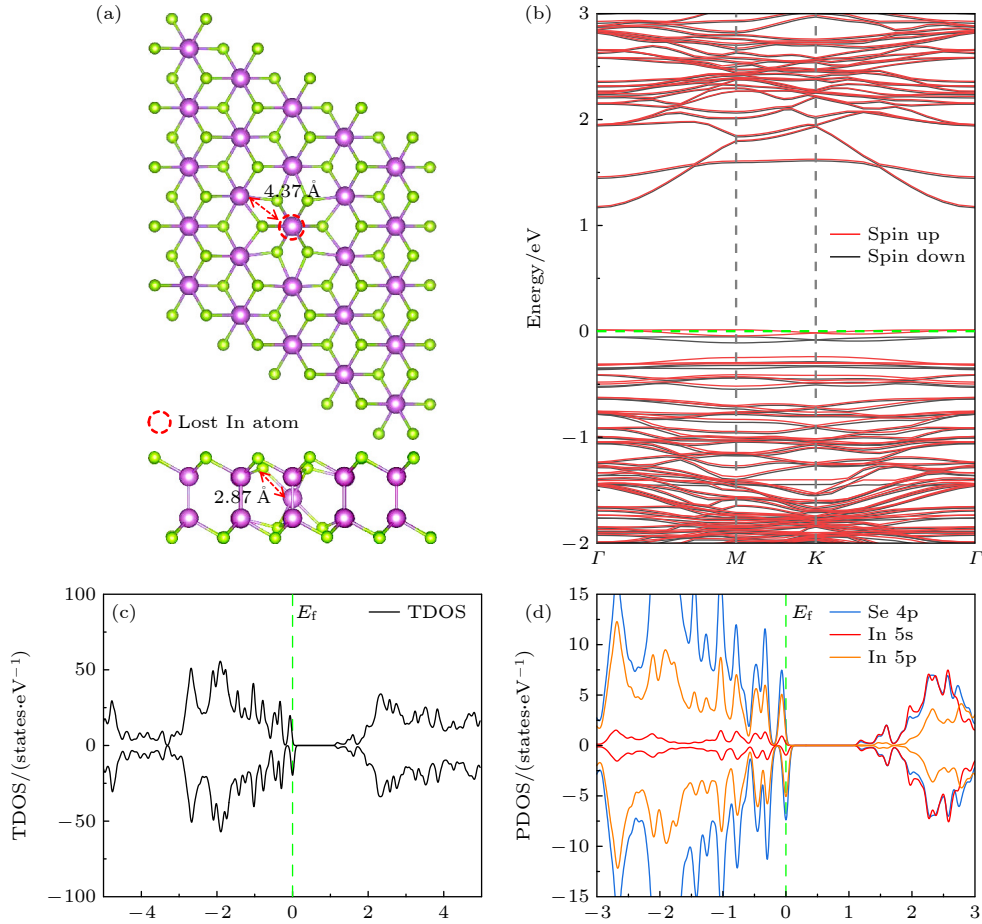


图 5 δ -InSe- V_{In} 的晶体结构、能带结构和态密度图 (a) δ -InSe- V_{In} 晶体结构 (俯视图和侧视图); (b) δ -InSe- V_{In} 的能带结构; (c), (d) δ -InSe- V_{In} 单层的 TDOS 和 PDOS

Fig. 5. Crystal structure, band structure, and density of states diagram of δ -InSe- V_{In} : (a) Crystal structure diagrams of δ -InSe- V_{In} (top view and side view); (b) band structure of δ -InSe- V_{In} ; (c), (d) TDOS and PDOS of δ -InSe- V_{In} .

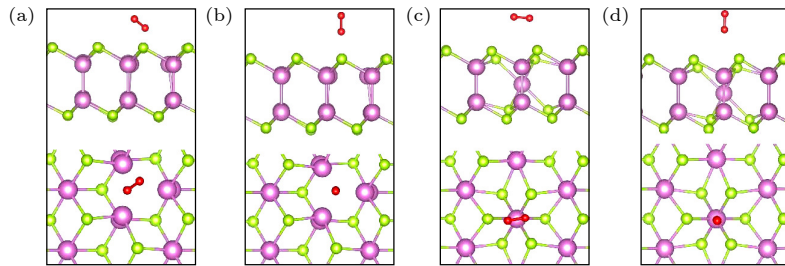


图 6 O_2 分子在 δ -InSe- V_{Se} 和 δ -InSe- V_{In} 的吸附位点 (侧视图和俯视图) (a) $T_{V_{Se}-1}$; (b) $T_{V_{Se}-2}$; (c) $T_{V_{In}-1}$; (d) $T_{V_{In}-2}$

Fig. 6. Adsorption sites of O_2 molecules on the δ -InSe- V_{Se} and δ -InSe- V_{In} (top view and side view): (a) $T_{V_{Se}-1}$; (b) $T_{V_{Se}-2}$; (c) $T_{V_{In}-1}$; (d) $T_{V_{In}-2}$.

图 6 为 O_2 分子在含有单空位缺陷的 δ -InSe 单层表面上的物理吸附构型。图 6(a), (b) 为 O_2 分子在 δ -InSe- V_{Se} 表面的两种吸附构型, 图 6(c), (d) 为 O_2 分子在 δ -InSe- V_{In} 表面的两种吸附构型。根据表 2 可知, O_2 分子吸附在 δ -InSe- V_{Se} 和 δ -InSe- V_{In} 最稳定的构型分别为图 6(a), (c), 其吸附能分别为 -0.152 eV 和 -0.093 eV, 与完美 δ -InSe 单层

相比 (图 2(a)), 吸附能分别减小了 0.074 eV 和 0.015 eV。 O_2 分子吸附在 δ -InSe- V_{Se} 表面的吸附能的变化更加显著, 吸附在 δ -InSe- V_{In} 表面的吸附能的变化较小, 这表明在 O_2 环境下, V_{Se} 易受 O_2 分子影响。

为研究 O_2 分子与单层表面相互作用的过程中电子的移动与再分布 [28], 分析了其差分电荷密度。

表 2 O₂ 分子在 δ-InSe-V_{Se} 和 δ-InSe-V_{In} 表面的吸附能 (E_{ad}) 和吸附距离 (h_{ave})

Table 2. Adsorption energy (E_{ad}) and adsorption distance (h_{ave}) of O₂ molecules on δ-InSe-V_{Se} and δ-InSe-V_{In} surfaces, respectively.

T _{VSe-1} site		T _{VSe-2} site		T _{VIn-1} site		T _{VIn-2} site	
$h_{ave}/\text{Å}$	E_{ad}/eV	$h_{ave}/\text{Å}$	E_{ad}/eV	$h_{ave}/\text{Å}$	E_{ad}/eV	$h_{ave}/\text{Å}$	E_{ad}/eV
1.83	-0.152	2.65	-0.097	2.63	-0.093	2.97	-0.077

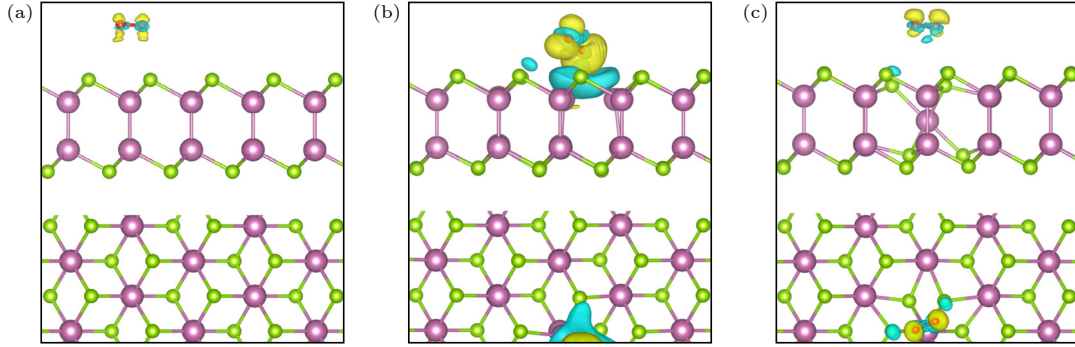


图 7 O₂ 分子吸附在 δ-InSe 单层的差分电荷密度, 黄色部分表示电荷积累区域, 蓝色部分表示电荷损耗区域 (等值面设为 $1.5 \times 10^{-4} e/\text{Bohr}^3$) (a) O₂ 分子在完美 δ-InSe 的差分电荷密度; (b) O₂ 分子在 δ-InSe-V_{Se} 的差分电荷密度; (c) O₂ 分子在 δ-InSe-V_{In} 的差分电荷密度

Fig. 7. Differential charge density of O₂ adsorbed on δ-InSe monolayer, where yellow regions indicate charge accumulation and blue regions indicate charge depletion (the equivalent surface is set to $1.5 \times 10^{-4} e/\text{Bohr}^3$): (a) Differential charge density of O₂ adsorbed on perfect δ-InSe; (b) differential charge density of O₂ adsorbed on δ-InSe-V_{Se}; (c) differential charge density of O₂ adsorbed on δ-InSe-V_{In}.

图 7(a) 为 O₂ 分子吸附在完美 δ-InSe 单层表面 (吸附位点为 T_{In}) 的差分电荷密度图, O₂ 分子的吸附引起了微弱的电荷转移, 电荷聚集区域主要集中在 O₂ 分子附近. Bader 电荷结果表明, O₂ 分子获得了 0.019e 的电荷转移量. 图 7(b) 为 O₂ 分子在 δ-InSe-V_{Se} 表面 (吸附位点为 T_{VSe-1}) 的差分电荷密度图, 可以看出 O₂ 分子的吸附引起的电荷转移比完美表面更为明显, 电荷聚集区域主要集中在 O₂ 分子周围, 电荷损耗区域主要集中在 δ-InSe 单层表面, O₂ 分子获得了 0.136e 的电荷转移量. O₂ 分子在 δ-InSe-V_{In} 表面 (吸附位点为 T_{VIn-1}) 的差分电荷密度图, 如图 7(c) 所示, O₂ 分子获得了 0.023e 的电荷转移量, 与完美表面相比仅相差 0.004e. 结果表明, O₂ 分子与 δ-InSe-V_{Se} 表面的相互作用更为显著, 而与 δ-InSe-V_{In} 表面的相互作用与完美表面基本一致.

图 8 为 O₂ 分子在 δ-InSe-V_{Se} 表面从物理吸附到解离吸附的反应途径. 当 δ-InSe 单层表面存在 V_{Se} 时, O₂ 分子首先物理吸附在 V_{Se} 上方 1.83 Å 的位置, 其 O—O 键键长为 1.23 Å. 当 O₂ 分子到达单层表面上方 1.08 Å 的高度 (TS₁), O—O 键键长被拉伸至 1.27 Å. 随后, O₂ 分子化学吸附到 V_{Se}

处 (MS), 与 V_{Se} 周围 3 个未配位的 In 原子成键. 在接下来的反应步骤中 (TS₂), O 原子发生偏移, O—O 键长被拉伸至 1.51 Å. 末态 (FS) O—O 键断裂, 其中一个 O 原子化学吸附在 V_{Se} 处, 所形成的 In—O 键键长为 2.20 Å, 另一个 O 原子进入到周围 In—In 键中, 形成 In—O—In 键.

研究表明, 当 δ-InSe 单层表面含有 V_{Se} 时, O₂ 分子从物理吸附到化学吸附的势垒仅为 0.044 eV, 与完美 δ-InSe 单层相比, 势垒降低了 1.783 eV. 此外, O₂ 分子从化学吸附到解离吸附的势垒仅为 0.001 eV, 表明 V_{Se} 在 O₂ 环境中则会促进 δ-InSe 的氧化反应.

图 9 为 O₂ 分子在 δ-InSe-V_{In} 表面从物理吸附到解离吸附的反应途径. 当 δ-InSe 单层表面存在 V_{In} 时, O₂ 分子首先物理吸附在 V_{In} 上方 2.63 Å 的位置, 其 O—O 键键长 1.23 Å. 随后, O 原子与 V_{In} 周围的两个 Se 原子形成 Se—O 键 (TS), O—O 键被拉伸至 1.64 Å. 在末态 (FS) 下, O—O 键断裂. 对于含有 V_{In} 的 δ-InSe 单层, O₂ 分子从物理吸附到解离吸附需要克服 1.234 eV 的势垒, 与完美 δ-InSe 单层相比, 势垒仅降低了 0.593 eV. 较高的势垒表明, 在 O₂ 环境下 δ-InSe-V_{In} 被氧化速率较慢.

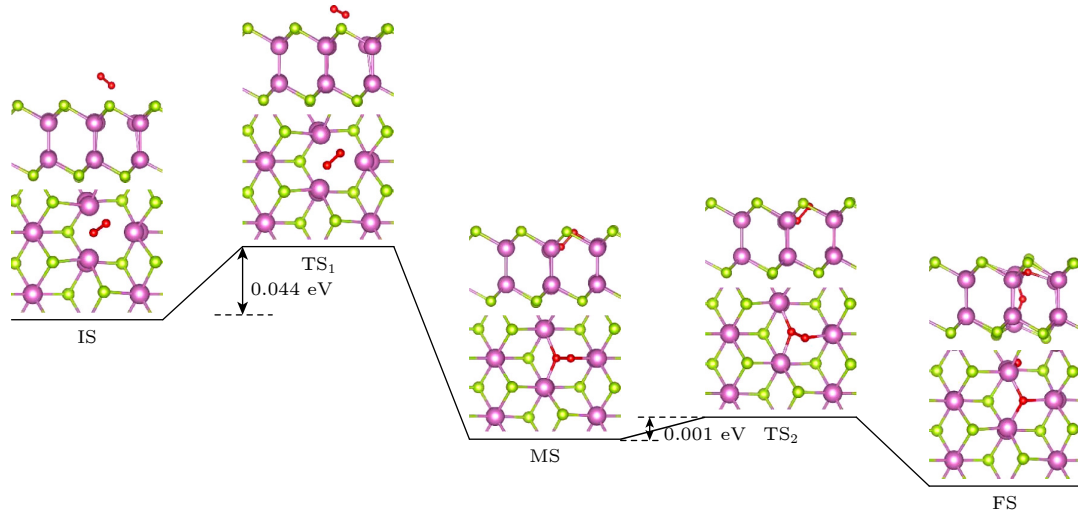


图 8 O_2 分子在 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$ 解离成两个 O 原子的反应途径

Fig. 8. Reaction pathway for an O_2 molecule to dissociate into two O atom on $\delta\text{-InSe-V}_{\text{Se}}$.

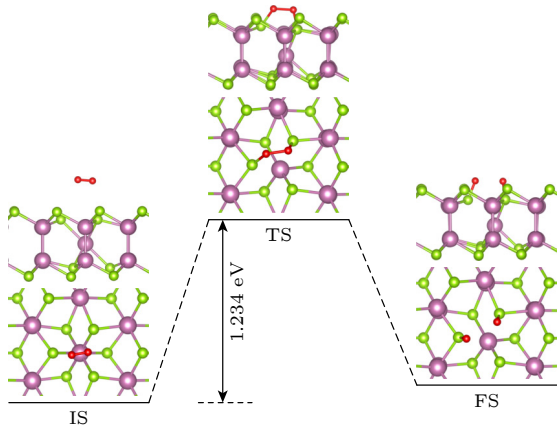


图 9 O_2 分子在 $\delta\text{-InSe-V}_{\text{In}}$ 解离成两个 O 原子的反应途径

Fig. 9. Reaction pathway for an O_2 molecule to dissociate into two O atom on $\delta\text{-InSe-V}_{\text{In}}$.

由于 Se 空位的存在, $\delta\text{-InSe}$ 单层易于被 O_2 分子氧化, 因此, 在此基础上继续考虑 H_2O 分子在被 O_2 氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层上发生解离的反应途径. 从图 10 可以看出, H_2O 分子首先物理吸附在被氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层上方 1.54 \AA 的位置. 随后, H_2O 分子化学吸附在被氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层上. 在末态 (FS) 下, H_2O 分子的一个 O—H 键断裂, 一个羟基与 In 原子成键, 另一个 H 原子与表面的 O 原子成键. 从物理吸附到解离吸附的过程中, H_2O 分子在该表面所需要克服的势垒仅为 0.136 eV . 因此, 表明被 O_2 分子氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层有利于 H_2O 分子的解离吸附.

4 结 论

本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统地研究了完美和含有单空位缺陷 $\delta\text{-InSe}$ 在 O_2 环境下的稳定性问题. 结果表明, O_2 分子在完美 $\delta\text{-InSe}$ 表面的吸附能仅有 -0.078 eV , 表现为物理吸附. O_2 分子在其表面从物理吸附到解离吸附需要克服 1.827 eV 的势垒, 说明完美 $\delta\text{-InSe}$ 表现出较高的抗氧化能力. 然而, V_{Se} 的存在则会促进 $\delta\text{-InSe}$ 的氧化反应, 被氧化的过程仅需克服 0.044 eV 的势垒, 此外, H_2O 分子在被 O_2 分子氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层表面上, 从物理吸附到解离吸附需要克服 0.136 eV 的势垒. 相比之下, 含有 V_{In} 的 $\delta\text{-InSe}$ 单层被氧化的速率较慢, O_2 分子在 V_{In} 表面的物理吸附的吸附能和电荷转移与完美表面相似, 被氧化的过程需克服 1.234 eV 的势垒.

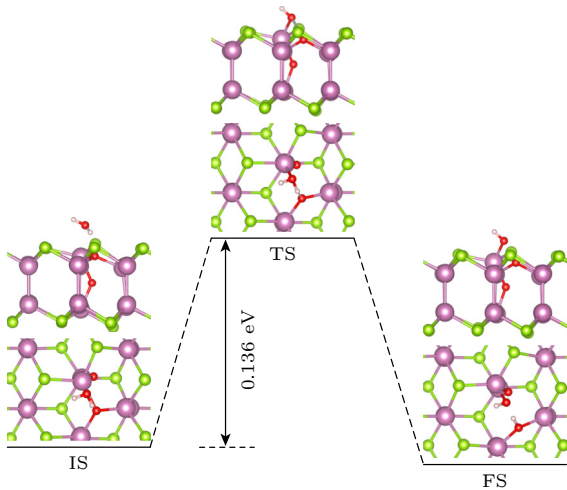


图 10 H_2O 分子在被 O_2 氧化的 $\delta\text{-InSe}$ 单层上发生解离的反应途径

Fig. 10. Dissociation pathway of H_2O molecules on the $\delta\text{-InSe}$ monolayer oxidized by oxygen.

综上所述, 在 O_2 环境下, Se 空位是导致二维 δ -InSe 材料不稳定的主要因素, 并且被 O_2 分子氧化的 δ -InSe 单层有利于 H_2O 分子的解离吸附. 相比于 D_{3h} 单层结构所构成的相, 含有 Se 空位的 δ -InSe 的稳定性稍差 [9,11,29]. 因此, 在未来二维 δ -InSe 的材料的制备和使用过程中, 保护措施尤为重要. 基于上述研究结果, 对于提高二维 δ -InSe 在实验中的稳定性有以下三点建议: 首先, 在材料制备过程中, 可以通过富硒的生长环境来减少硒空位的形成; 其次, 在材料使用过程中, 可以采用化学手段钝化或填补硒空位, 进一步提升二维 δ -InSe 的环境稳定性; 最后, 在材料的使用过程中, 尽量避免潮湿的环境. 以上研究结果为理解单空位缺陷对 δ -InSe 单层的氧化行为提供理论指导, 同时为高可靠二维 δ -InSe 器件的实验制备提供参考.

参考文献

- [1] Hu Y X, Feng W, Dai M J, Yang H H, Chen X S, Liu G B, Zhang S C, Hu P A 2018 *Semicond. Sci. Technol.* **33** 125002
- [2] Sucharitakul S, Goble N J, Kumar U R, Sankar R, Bogorad Z A, Chou F C, Chen Y T, Gao X P 2015 *Nano Lett.* **15** 3815
- [3] Han G, Chen Z G, Drennan J, Zou J 2014 *Small* **10** 2747
- [4] Boukhalov D W, Gürbulak B, Duman S, Wang L, Politano A, Caputi L S, Chiarello G, Cupolillo A 2017 *Nanomaterials* **7** 372
- [5] Hao Q, Yi H, Su H, Wei B, Wang Z, Lao Z, Chai Y, Wang Z, Jin C, Dai J 2019 *Nano Lett.* **19** 2634
- [6] Sun Y, Li Y, Li T, Biswas K, Patanè A, Zhang L 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 2001920
- [7] Wei X, Dong C, Xu A, Li X 2019 *Appl. Surf. Sci.* **475** 487
- [8] Kistanov A A, Cai Y, Zhou K, Dmitriev S V, Zhang Y W 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 518
- [9] Shi L, Zhou Q, Zhao Y, Ouyang Y, Ling C, Li Q, Wang J 2017 *J. Phys. Chem. Lett.* **8** 4368
- [10] Xiao K, Carvalho A, Neto A C 2017 *Phys. Rev. B* **96** 054112
- [11] Miao R X, Xie M C, Cheng K, Li T T, Yang X F, Wang Y F, Zhang D D 2023 *Acta Phys. Sin.* **72** 123101 (in Chinese) [苗瑞霞, 谢妙春, 程开, 李田甜, 杨小峰, 王业飞, 张德栋 2023 物理学报 **72** 123101]
- [12] Gao J, Li B, Tan J, Chow P, Lu T M, Koratkar N 2016 *ACS Nano* **10** 2628
- [13] Kc S, Longo R C, Wallace R M, Cho K 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 135301
- [14] Guo Y, Zhou S, Bai Y, Zhao J 2017 *J. Chem. Phys.* **147** 104709
- [15] Tamalampudi S R, Lu Y Y, U R K, Sankar R, Liao C D, Cheng C H, Chou F C, Chen Y T 2014 *Nano Lett.* **14** 2800
- [16] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Tech. Phys.* **136** B864
- [17] Kohn W, Sham L J 1965 *Tech. Phys.* **140** A1133
- [18] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [19] Wei X, Dong C, Xu A, Li X, MacDonald D D 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 2238
- [20] Wu X, Vargas M, Nayak S, Lotrich V, Scoles G 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 8748
- [21] 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]
- [22] Mortensen J J, Hansen L B, Jacobsen K W 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035109
- [23] Moellmann J, Grimme S 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 7615
- [24] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [25] Mills G, Jónsson H, Schenter G K 1995 *Surf. Sci.* **324** 305
- [26] Kistanov A A, Cai Y, Kripalani D R, Zhou K, Dmitriev S V, Zhang Y W 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 4308
- [27] 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]
- [28] Ma D, Ju W, Tang Y, Chen Y 2017 *Appl. Surf. Sci.* **426** 244
- [29] Ma D, Li T, He C, Lu Z, Lu Z, Yang Z, Wang Y 2017 arXiv: 1705.05140 [cond-mat.mtrl-sci]

Effect of single vacancy defects on two-dimensional δ -InSe stability*

Miao Rui-Xia[†] Wang Ye-Fei Xie Miao-Chun Zhang De-Dong

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

(Received 31 May 2023; revised manuscript received 26 September 2023)

Abstract

The two-dimensional (2D) semiconductor material of InSe has received much attention due to its excellent electrical properties and moderate adjustable bandgap. The vacancy defects in the material affect not only the optical and electrical properties, but also the environmental stability. Compared with other phases in InSe materials, δ -InSe has superior material properties, however, the effect of environment on this material stability has not been reported. In this work, we systematically investigate the stability of 2D δ -InSe material under oxygen environment based on density functional theory. The results are shown below. Firstly, in an oxygen environment, the perfect δ -InSe surface exhibits good inertness and stability, for O_2 molecules need to overcome an exceptionally high energy barrier of 1.827 eV from physical adsorption to chemical adsorption on its surface. Secondly, the presence of Se vacancies (V_{Se}) promotes the oxidation reaction of δ -InSe, which only requires overcoming a low energy barrier of 0.044 eV. This suggests that the stability of δ -InSe in an oxygen environment is significantly reduced because of the presence of V_{Se} . The O_2 molecules oxidized δ -InSe monolayer is beneficial to the dissociation and adsorption of H_2O molecules. Finally, the oxidation rate of δ -InSe with In vacancies (V_{In}) is slower, with the adsorption energy and charge transfer involved in the physical adsorption of O_2 molecules on the V_{In} surface being similar to those on a perfect surface. The oxidation process needs to overcome a higher energy barrier of 1.234 eV. The findings of this study will provide theoretical guidance for better understanding the oxidation behavior of single vacancy defects in monolayer δ -InSe, and reference for experimental preparation of high-reliability 2D δ -InSe devices.

Keywords: δ -InSe, O_2 , single vacancy defect, stability

PACS: 31.15.es, 68.43.-h

DOI: 10.7498/aps.73.20230904

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

[†] Corresponding author. E-mail: miao9508301@163.com



单空位缺陷对二维 δ -InSe稳定性的影响

苗瑞霞 王业飞 谢妙春 张德栋

Effect of single vacancy defects on two-dimensional δ -InSe stability

Miao Rui-Xia Wang Ye-Fei Xie Miao-Chun Zhang De-Dong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 043102 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20230904

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20230904>

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

氢化二维过渡金属硫化物的稳定性和电子特性: 第一性原理研究

Stability and electronic structure of hydrogenated two-dimensional transition metal dichalcogenides: First-principles study

物理学报. 2019, 68(3): 037102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181597>

磁场对二元合金凝固过程中糊状层稳定性的影响

Effect of magnetic field on stability in mushy layer during binary alloy solidification

物理学报. 2021, 70(6): 066401 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201748>

硅和钇双掺杂对 γ -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 γ -TiAl based alloys

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

中性和阳离子丁酮团簇的结构及稳定性的理论研究

Theoretical study on the structure and stability of neutral and cationic butanone clusters

物理学报. 2018, 67(3): 033601 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171862>

发光铅卤钙钛矿纳米晶稳定性的研究进展

Research progress of stability of luminous lead halide perovskite nanocrystals

物理学报. 2020, 69(11): 118501 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191767>

二维铁电 $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{InSe}$ 垂直异质结能带的应力调控

Strain control of two-dimensional ferroelectric $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{InSe}$ vertical heterojunction energy band

物理学报. 2021, 70(22): 227701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211158>