



单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

李发云 杨志雄 程雪 甄丽营 欧阳方平

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene

Li Fa-Yun Yang Zhi-Xiong Cheng Xue Zeng Li-Ying Ouyang Fang-Ping

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 166301 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210271

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

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

不同价态Mn掺杂InN电子结构、磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principle study on electronic structures, magnetic, and optical properties of different valence Mn ions doped InN

物理学报. 2018, 67(8): 087501 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172504>

第一性原理方法研究N-Pr共掺杂ZnO的电子结构和光学性质

Electronic and optical properties of n-pr co-doped anatase TiO₂ from first-principles

物理学报. 2019, 68(1): 017401 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181531>

Ga_{1-x}Cr_xSb (x = 0.25, 0.50, 0.75) 磁学和光学性质的第一性原理研究

First-principles calculations of magnetic and optical properties of Ga_{1-x}Cr_xSb (x = 0.25, 0.50, 0.75)

物理学报. 2019, 68(17): 176301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182305>

含磷酸胍基间作用的磷酸双乙酸胍晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of phosphate bis-guanidinoacetate crystal containing guanidine phosphate interaction

物理学报. 2019, 68(6): 064210 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181627>

Cu₂O共掺杂AlN晶体电子结构与光学性质研究

Electronic structure and optical properties of Cu-O co-doped AlN

物理学报. 2018, 67(4): 047101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172096>

高温高压下立方氮化硼和六方氮化硼的结构、力学、热力学、电学以及光学性质的第一性原理研究

First-principles study of structural, elastic, thermodynamic, electronic and optical properties of cubic boron nitride and hexagonal boron nitride at high temperature and high pressure

物理学报. 2019, 68(7): 077102 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182030>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究*

李发云¹⁾ 杨志雄²⁾ 程雪¹⁾ 甄丽莹¹⁾ 欧阳方平^{1)3)†}

1) (中南大学物理与电子学院, 超微结构与超快过程湖南省重点实验室, 长沙 410083)

2) (长沙理工大学物理与电子科学学院, 长沙 410114)

3) (中南大学粉末冶金研究院, 粉末冶金国家重点实验室, 长沙 410083)

(2021 年 2 月 5 日收到; 2021 年 3 月 27 日收到修改稿)

碲烯是性质优异的新型二维半导体材料, 研究缺陷碲烯的电子结构有助于理解载流子掺杂、散射等效应, 对其在电子和光电器件中的应用有重要意义. 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 研究了常见点缺陷对单层 β 相碲烯电子结构和光学性质的影响, 包括单空位、双空位及 Stone Wales 缺陷. 研究发现, 单层 β 相碲烯中单空位、双空位和 Stone Wales 缺陷的形成能在 0.83—2.06 eV 范围, 低于石墨烯、硅烯、磷烯和砷烯中对应缺陷的形成能, 说明实验上单层 β 相碲烯中容易形成点缺陷. 点缺陷出现后, 单层 β 相碲烯带隙宽度少有变化, 禁带中出现依赖于缺陷类型的局域能级, 部分双空位缺陷和 Stone Wales 缺陷使其由直接带隙变为间接带隙. 同时我们发现, 单层 β 相碲烯的光吸收性质与缺陷类型密切相关. 部分缺陷能增大其静态介电常数, 使它的复介电函数的实部、虚部及吸收系数在 0—3 eV 能量范围内出现新的峰, 增强它在低能区的光响应、极化能力及光吸收. 本文研究可为碲烯在电子和光电子器件中的应用提供理论参考.

关键词: 第一性原理, 缺陷碲烯, 电子结构, 光学性质

PACS: 63.20.dk, 61.72.J-, 73.22.-f, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.70.20210271

1 引言

2004 年, Novoselov 等^[1]通过机械剥离法得到单层石墨烯, 打开了通向二维材料研究领域的大门. 之后, 一系列二维材料体系被实验和理论科学家广泛研究, 例如硅烯^[2]、锗烯^[3]、锡烯^[4]、磷烯^[5]、锑烯^[6]和过渡金属硫化物^[7–9]等. 2017 年, 研究人员通过理论计算和实验制备发现二维单层结构的碲单质——碲烯, 为二维材料家族增加了一个新成员^[10]. 二维碲烯有三种层状结构, 分别是类二硫化钼 1T 相的 α 相 (α -Te), 四方结构的 β 相 (β -Te)

和类二硫化钼 1H 相的 γ 相 (γ -Te), 可以实现不同的电子学功能. 目前, 实验上已尝试物理气相沉积^[11]、溶液法合成^[12]、范德瓦耳斯或分子束外延生长^[13,14]、液相剥离^[15]及热蒸镀^[16]等多种方法制备二维碲烯, 发现其是带隙可调、迁移率高、热电优值大及结构稳定的半导体材料^[17], 在电子和光电器件方面有重大应用潜力.

在单层极限下, 二维 β -Te 是稳定性好、禁带宽度适中、迁移率高的结构相, 因而受到特别关注. 二维碲烯相结构的稳定性依赖于材料厚度或层数, 两层以上最稳定的结构是 α 相, 减至单层时 α 相会转变为 β 相^[18]. 理论研究显示, 单层 β -Te 是直

* 国家自然科学基金 (批准号: 52073308, 11804395)、湖南省杰出青年基金 (批准号: 2015JJ1020) 和中南大学升华学者计划基金 (批准号: 502033019) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: oyfp@csu.edu.cn

接带隙半导体, 不同理论方法预测的带隙在 1.03—1.79 eV 之间, 室温下可具有高达几千 $\text{cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率^[10]. 实验上, Wang 等^[12] 制备了横向尺寸 100 μm 、厚度为 10—100 nm 的高质量二维碲烯样品, 其场效应晶体管室温下能在空气中稳定存在 2 个月, 表现出高达 10^6 的开关比和 $700 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的高温载流子迁移率. 与之相比, 黑磷^[19] 晶体管虽有近 $1000 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 的载流子迁移率, 但在空气中仅能稳定存在 50 h, MoS_2 ^[20] 和 MoSe_2 ^[21] 场效应晶体管分别能在空气中存在 3 个月和 21 天, 但迁移率只有约 $25 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $35 \text{ cm}^2\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. 因此, 二维碲烯在一定程度上可弥补石墨烯、黑磷及过渡金属硫化物等二维材料应用于场效应晶体管中表现的不稳定性和性能缺陷. 除电子性质优异之外, 研究表明二维碲烯还具有优异的光学性质^[22] 和热电性质^[23], 在光探测器、偏振光传感器及能源器件中具有实用价值.

实验上可通过多种方法制备二维碲烯, 样品质量与所选制备工艺、化学环境密切相关, 研究二维 $\beta\text{-Te}$ 结构与电子结构的关系也因此成为一个重要问题. 二维 $\beta\text{-Te}$ 虽有优异的本征电子学性质, 但其所有原子都处于表面, 容易形成缺陷结构 (包括空位、吸附原子、取代、间隙和拓扑缺陷^[24]), 性质也易受缺陷影响而发生改变. 在材料制备过程中, 缺陷结构的出现通常是不可避免的. 例如, 在淬火或受到辐射时石墨烯中会产生 Stone Wales (SW) 缺陷^[25], 在 CVD 生长时二维 MoS_2 的晶格会缺失原子形成空位缺陷^[26]. 缺陷破坏材料的晶格周期性, 构成载流子的散射中心或复合中心, 形成化学活性位点, 影响半导体材料的电子结构及相关应用^[27,28]. 实际应用中, 一方面需要估计缺陷对二维材料性质产生的可能影响, 一方面需探索利用缺陷进行能带调控实现新材料的设计. 例如, 理论计算显示单空位缺陷可给 MoS_2 引入磁性并提高它的激子效率^[29–31], Te 空位缺陷使单层 1T' 相 MoTe_2 出现带隙^[32]. 在发现二维 $\beta\text{-Te}$ 优异的本征电子学性质之后, 研究缺陷二维 $\beta\text{-Te}$ 的电子结构也自然成为必要. 目前, 虽有工作报道吸附原子和分子的单层 $\beta\text{-Te}$ 的电子性质^[33], 但对空位缺陷、SW 缺陷的单层 $\beta\text{-Te}$ 仍少见报道. 因此, 本文基于第一性原理电子结构计算方法, 对含空位、SW 缺陷等 7 种可能缺陷结构的单层 $\beta\text{-Te}$ 的电子结构和光学性质进行系统研究, 分析并讨论了缺陷结构对单

层 $\beta\text{-Te}$ 结构稳定性、电子能带结构、复介电函数和光学吸收系数的影响, 研究结果有助于加深对单层 $\beta\text{-Te}$ 电子性质的理解, 指导相关材料与器件的设计和制备.

2 计算模型与方法

单层 $\beta\text{-Te}$ 的几何结构如图 1(a) 所示, 它由交替排列在波状结构上的四元环和椅型六元环构成, 包含位于 3 个不同平面的原子层. 单层 $\beta\text{-Te}$ 的晶格是二维的四方晶格, 本文对单层 $\beta\text{-Te}$ 进行优化后得到晶格常数 $a = 4.21 \text{ \AA}$ 和 $b = 5.71 \text{ \AA}$, 接近实验给出的 $a = 4.26 \text{ \AA}$ 和 $b = 5.42 \text{ \AA}$ ^[14]. 为研究缺陷效应, 本文根据原子位置的对称性在 4×6 的单层 $\beta\text{-Te}$ 超晶格中构造了 7 种常见点缺陷结构, 优化后缺陷周围的原子结构如图 1(b)—(h) 所示. 在单层 $\beta\text{-Te}$ 的 3 个原子层中, 中间层的 Te 原子位点与上下两层的 Te 原子位点不等价. 图 1(b) 和图 1(c) 给出这两种不等价位点缺失形成的单空位缺陷结构. 为了方便, 本文参考了文献中的方法为所有缺陷结构定义简称^[34–39]. 缺失中间层 Te 原子的单空位缺陷简记为 SV-1, 缺失上层或下层 Te 原子的空位缺陷简记为 SV-2. 图 1(d) 是单层 $\beta\text{-Te}$ 缺失相邻六元环共有的 2 个原子所形成的双空位缺陷, 简记为 DV-1, 图 1(e) 是单层 $\beta\text{-Te}$ 缺失相邻四元环和六元环共有的 2 个原子所形成的双空位缺陷, 简记为 DV-2. SW 缺陷是通过旋转晶体中化学键所形成的一种拓扑缺陷结构. 以通过旋转键的中心并垂直原子平面的直线作旋转轴, 根据旋转化学键的位置和旋转方式可在单层 $\beta\text{-Te}$ 中得到三种 SW 缺陷结构. 图 1(f) 中所示的 SW 缺陷是 90° 旋转单层 $\beta\text{-Te}$ 中 2 个六元环共有的化学键得到的结构, 该缺陷周围有 4 个五元环, 简记为 SW-1. 四元环与六元环共有的化学键与原子平面有夹角, 沿不同方向旋转该化学键得到不同结构. 图 1(g) 是 90° 逆时针旋转四元环与六元环共有化学键得到的 SW 缺陷, 周围有 1 个三元环、2 个五元环和 1 个七元环, 简记为 SW-2. 图 1(h) 是 90° 顺时针旋转四元环与六元环共有化学键得到的 SW 缺陷, 周围有 1 个三元环、1 个五元环、1 个七元环和 1 个九元环, 简记为 SW-3.

本文所有计算均通过第一性原理计算软件包 Atomistix ToolKit (ATK) 17.0 完成^[40]. 采用模守

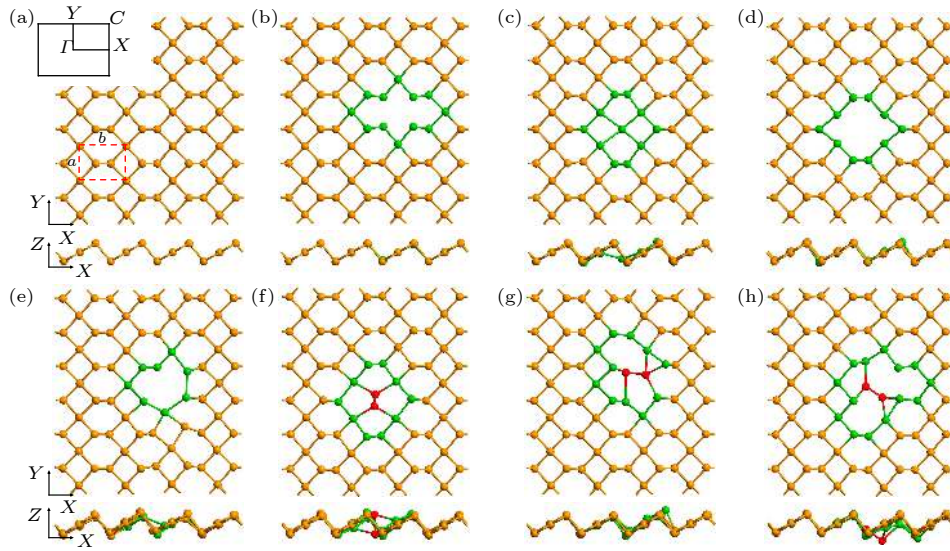


图 1 优化后单层 β -Te 的俯视图和侧视图 (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. 红色虚线矩形表示晶格常数为 a 和 b 的原胞, 黑色矩形表示第一布里渊区, 绿色标记缺陷附近的原子, 红色标记 SW 缺陷结构中的旋转键

Fig. 1. Top and side views of optimized monolayer β -Te: (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. The red dotted rectangle represents the unit cell with lattice constants a and b , and dark rectangle represents the first Brillouin zone. Green marks the atoms at the vicinity of defects, and red marks the rotating bonds in SW defects.

恒赝势描述离子实的作用^[41]. 经过测试, 利用 SG15 基组展开电子波函数可以很好地描述碲烯的电子结构. 交换关联势选择广义梯度近似下的 Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 函数^[42]. 实空间的网格截断能设置为 70 Hartree, 电子温度设置为 300 K. 在迭代计算中能量的收敛标准为 10^{-4} Hartree. 在布里渊区进行积分所用的 k 点样本由 Monkhorst-Pack 方法产生^[43], k 点网格在电子自洽计算中为 $9 \times 9 \times 1$, 在态密度和光谱计算中为 $21 \times 21 \times 1$. 结构优化采用 Limited-Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS) 方法^[44], 优化后每个原子上的残余力都小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$. 在平面内和垂直平面的方向采用了周期性边界条件, 为了避免周期结构之间的相互作用, 在垂直平面的方向设置了厚度大于 20 \AA 的真空层.

3 结果和讨论

从图 1(b)–(h) 中可以看出, 在单层 β -Te 的缺陷附近, 晶格结构存在不同程度的畸变, 这导致 Te 原子之间的化学键重组, 键长变化, 而远离缺陷的原子结构几乎不受影响. 为了估计缺陷结构形成的难易程度, 计算了它们的形成能:

$$E_{\text{form}} = E_{\text{defect}} - N_{\text{defect}} \times E_{\text{perfect}}, \quad (1)$$

其中, E_{defect} 和 N_{defect} 分别表示单层缺陷 β -Te 每个晶胞的总能和原子个数, E_{perfect} 是无缺陷单层 β -Te 中平均到每个原子的能量. 形成能越小, 缺陷结构越容易产生. 缺陷形成能的计算结果如表 1 所示. SV-2 和 SW-1 的形成能较低, 分别为 0.85 eV 和 0.83 eV . 从原子结构上看, 这两种缺陷结构在移除原子或键旋转后所有原子经过弛豫依然处于配位饱和状态, 不存悬挂原子键, 因此相对于其他结构稳定性更好, 形成能较小. 双空位缺陷 DV-1 引入了 4 个悬挂键, 在所有缺陷结构中悬挂键数量最多, 缺陷形成能也最大, 有 2.06 eV . 可见, 悬挂键的存在会大大减低单层 β -Te 的结构稳定性, 实验中更容易形成 SV-2 和 SW-1 这类不引入悬挂键的点缺陷, 而不易出现周围有较多悬挂键的点缺陷结构, 例如 SV-1, DV-1, DV-2, SW-2, SW-3. 同类缺陷在第四主族的石墨烯和硅烯中的形成能为 $2.09\text{--}7.90 \text{ eV}$ ^[34,45,46], 在第六主族的磷烯和砷烯中的形成能为 $1.01\text{--}2.61 \text{ eV}$ ^[35,36]. 从表 1 可以看到, 与在其他二维单质材料中相比, 点缺陷在单层 β -Te 中的形成能整体上最低. 文献中采用不同方法对同种缺陷形成能的预测值之间最大存在 1.10 eV 的差异. 为了避免单层 β -Te 中点缺陷的形成能偏低是由计算方法所引起, 本文重新计算了石墨烯中的缺陷形成能. 如表 1 所示, 采用本文方

表 1 点缺陷形成能在单层 β -Te 与其他二维单质材料中的对比. 能量单位为 eV.*

Table 1. The comparison of formation energies of various point defects in monolayer β -Te and other two-dimensional monoelemental materials. The unit of energy is eV.*

单质材料	SV-1	SV-2	SV-3	DV-1	DV-2	DV-3	SW-1	SW-2	SW-3
单层 β -Te(本文)	1.37	0.85	—	2.06	1.59	—	0.83	1.50	1.53
石墨烯(本文)	8.15	—	—	7.40	6.11	7.17	5.41	—	—
石墨烯(Ref. [45,46])	7.30—7.50	—	—	7.20—7.90	6.40—7.50	7	4.50—5.30	—	—
硅烯(Ref.[34])	3.01	3.77	—	3.70	2.84	—	2.09	—	—
磷烯(Ref. [35])	1.63	2.03	—	1.91—3.04	2.08—2.61	2.13	1.01—1.32	—	—
砷烯(Ref. [36])	2.06—2.38	2.05—2.32	2.03—2.28	1.94—2.40	1.82—2.52	—	1.07—1.29	—	—

*注: 由于晶体结构不同, 各二维晶体中点缺陷的种类以及缺陷周围的原子排列存在差异. 表中的缺陷名称不代表唯一的结构, 具体缺陷结构需参考对应文献.

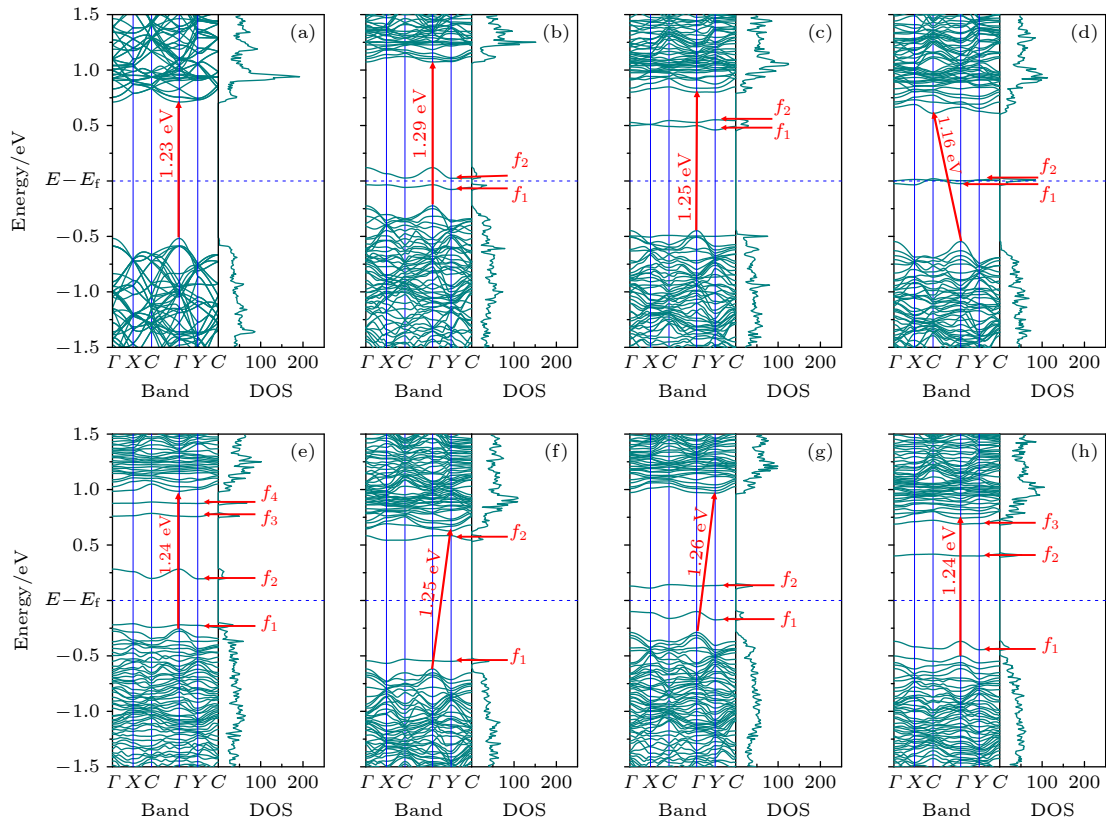


图 2 能带和态密度 (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3, 字母“f”和红色数字分别标记缺陷能级和带隙

Fig. 2. Band structure and density of states: (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. The defect-induced energy levels and band gaps are marked by the label “f” and red numbers, respectively.

法预测石墨烯缺陷形成能大约是单层 β -Te 中对应点缺陷的 3—7 倍, 与文献报道的结果趋势上是一致的, 只在数值上有一定差异. 依据形成能的物理含义, 在单层 β -Te 中引入点缺陷要比在其他二维材料中更加容易, 这说明在外界条件刺激下 (例如激光照射) 单层 β -Te 中出现点缺陷的概率和密度大. 因此, 在研究单层 β -Te 的性质和器件时, 缺陷效应尤其需要被重视.

为了研究缺陷对单层 β -Te 电子结构的影响, 本文计算了含缺陷单层 β -Te 的能带结构、态密度, 并分析了缺陷态的波函数. 单层 β -Te 的能带和态密度如图 2 所示. 无缺陷时, 单层 β -Te 是直接带隙半导体, 带隙为 1.23 eV, 和之前报道的带隙数值 1.17 eV 相当^[8]. 引入缺陷后, 单层 β -Te 的带隙在 1.16 eV 到 1.29 eV 之间. 与无缺陷的情况相比, 缺陷引起单层 β -Te 的带隙变化很小. 其中, 稳定

性最好的 SV-2 和 SW-1 的带隙增加了 20 meV, 带隙变化最大的 DV-1 结构仅减小了 70 meV, 说明缺陷对单层 β -Te 带隙的调控作用较弱. 这与缺陷对磷烯电子能带结构的影响类似^[35], 可归因于缺陷周围 Te 原子贡献的占据态和未占据态分别接近于远离缺陷 Te 原子贡献的占据态和未占据态.

除了带隙宽度少有变化, 单层 β -Te 导带底的位置与引入的缺陷类型也表现出一定的依赖关系. SV-1, SV-2, DV-2 和 SW-3 的导带底和价带顶位置与完整单层一样都位于 Γ 点, 出现这四类缺陷的单层 β -Te 的直接带隙性质不变. DV-1 的导带底从 Γ 点变为 C 点, SW-1 与 SW-2 导带底从 Γ 点变为 Y 点, 这三种缺陷使得单层 β -Te 的带隙由直接带隙变为间接带隙. 间接带隙的出现可理解为缺陷结构周围原子键长和配位关系改变导致共价键性质, 以及原子轨道能量变化的结果. 由于间接带隙半导体导带底和价带顶位于不同 k 点, 电子光跃迁需要声子辅助以满足动量守恒, 跃迁及复合难度都比直接带隙时大, 因此 DV-1, SW-1 与 SW-2 三种缺陷会导致单层 β -Te 半导体的光生载流子寿命变长, 以及光致发光能力减弱, 在制备光探测器及光偏振传感器时需要特别注意它们的影响, 尤其是形

成能最低的 SW-1 的影响.

与缺陷磷烯和砷烯中一样^[35,36], 各种缺陷都在单层 β -Te 带隙中间也引入了新能级, 引入能级的数量及位置与缺陷类型有关. 图 2 中字母 f 标记了这些能级, 图 3 给出了这些能级的布洛赫态. 可以看到, 它们的波函数主要分布在临近空位或 SW 缺陷的数个原子上, 具有高度空间局域性, 是由缺陷周围原子成键所贡献. SV-1, SV-2, DV-1 和 SW-2 在带隙中间引入了两条缺陷能级, 能级位置离导带底和价带顶较远, 属于难以电离的杂质能级. 因而这四类缺陷在单层 β -Te 中的作用主要类似于深能级杂质, 对半导体的载流子浓度影响较弱, 但可能成为载流子的复合中心和散射中心, 降低载流子的寿命和迁移率. SW-1 的缺陷能级位于导带或价带带边, 可起到浅能级杂质的作用. 而 DV-2 和 SW-3 同时引入了深、浅杂质能级. 近几年, 利用缺陷产生的分立能级设计单光子源引起了较大研究兴趣. 利用缺陷在单层 β -Te 中引入的成对填充和未填充的杂质能级产生光子, 特别是形成能最低的 SW-1 缺陷, 单层 β -Te 有望成为一种新的单光子源.

杂质能级以及直接带隙到间接带隙的转变都有可能引起材料光电性质的显著改变, 本文接下来

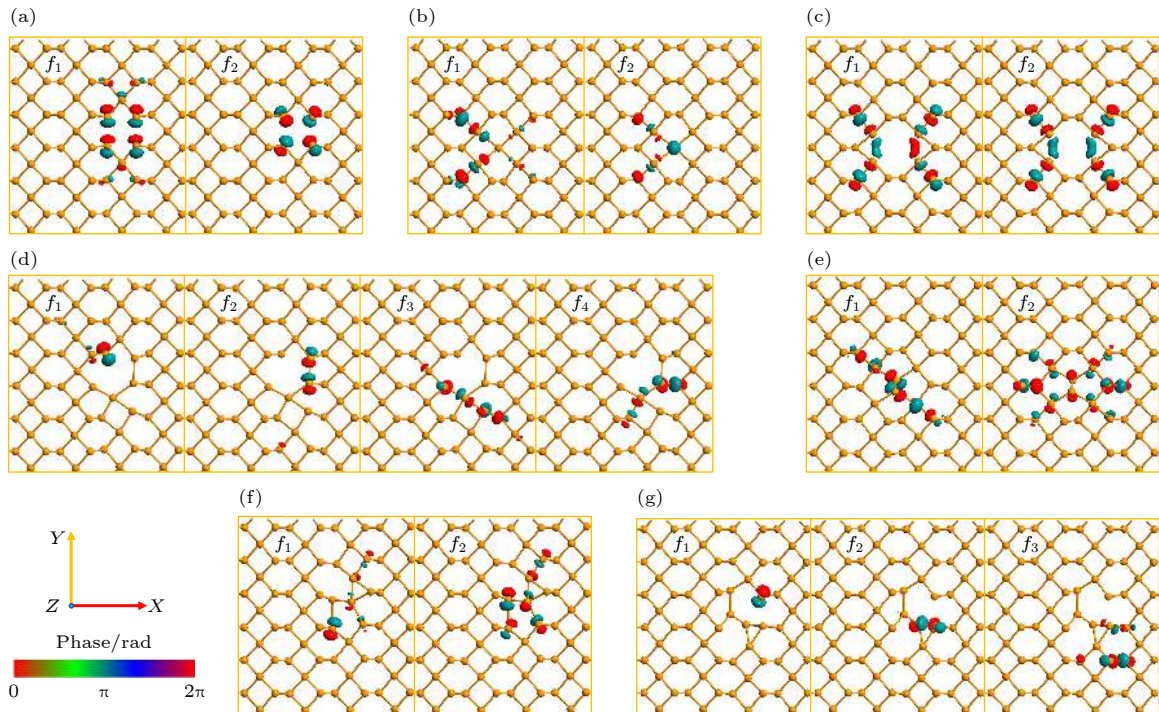


图 3 缺陷能级中的布洛赫态 (a) SV-1; (b) SV-2; (c) DV-1; (d) DV-2; (e) SW-1; (f) SW-2; (g) SW-3. f_1, f_2, f_3 表示图 2 中对应的能级

Fig. 3. The Bloch states in defect-induced levels: (a) SV-1; (b) SV-2; (c) DV-1; (d) DV-2; (e) SW-1; (f) SW-2; (g) SW-3. f_1, f_2, f_3 indicate the corresponding levels in Fig. 2.

将基于第一性原理计算讨论缺陷引起单层 β -Te 复介电函数 (实部和虚部) 和吸收系数的变化, 研究缺陷对单层 β -Te 光学性质的影响. 在线性响应范围, 固体的光学性质通常由复介电函数 $\varepsilon(\omega)$ 描述:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega), \quad (2)$$

其中 ω 是光子频率. 复介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 可以直接从电子结构计算得到, 与电子响应密切相关, 可以表示成 [47]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\varepsilon_0} \sum_{\mathbf{k}, c, v} |\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - \hbar\omega), \quad (3)$$

其中, Ω 是原胞体积, \mathbf{k} 是倒格矢, 角标 c 和 v 分别表示导带和价带, \mathbf{u} 是入射电场的极化方向向量, $\langle \psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{u} \cdot \mathbf{r} | \psi_{\mathbf{k}}^v \rangle$ 是动量跃迁矩阵, $E_{\mathbf{k}}^c$ 和 $E_{\mathbf{k}}^v$ 分别是导带和价带能量, \hbar 是约化普朗克常量.

复介电常数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 可以根据 Kramers-Kronig 色散关系从虚部得到 [48]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} M \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (4)$$

其中 M 是积分主值. 得到复介电函数之后, 材料的光吸收系数可以表示为 [49]

$$\alpha(\omega) = \sqrt{2\omega} \left[\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

复介电函数实部 $\varepsilon_1(\omega)$ 反映了半导体材料在外

电场中的极化程度, $\varepsilon_1(\omega)$ 越大代表极化能力越强, 其中光子能量为 0 eV 时的 $\varepsilon_1(\omega)$ 称为静态介电常数. 入射光子能量在 0—3 eV 时, 单层 β -Te 的 $\varepsilon_1(\omega)$ 如图 4 所示. 由于单层 β -Te 结构的各向异性, x 方向和 y 方向的 $\varepsilon_1(\omega)$ 不一致. 计算结果显示, 完整单层 β -Te 在 x 方向有 2 个峰 A_{x1} (位于 1.53 eV) 和 A_{x2} (位于 2.48 eV), 在 y 方向有 1 个峰 A_y (位于 1.53 eV). x 和 y 方向的静态介电常数分别是 2.50 和 2.75. 引入缺陷后, 3 个峰的能量位置几乎不变, 峰值有所减小. 但在其他能量位置出现新峰. 表 2 给出了不同缺陷的静态介电常数和新峰的能量位置. 由 (3) 式和 (4) 式可知, 出现在 $\varepsilon_1(\omega)$ 中的新峰是由缺陷单层 β -Te 的能带结构所决定的, 与缺陷类型密切相关. SV-1, DV-1, DV-2 及 SW-2 中新峰出现的最小能量坐标分别是 0.28, 0.58, 0.38 和 0.19 eV, 低能区 $\varepsilon_1(\omega)$ 和静态介电常数有明显增大. 相比于它们, SV-2 和 SW-1 中新峰的位置分别在 1.02 eV 和 1.21 eV, 低能区 $\varepsilon_1(\omega)$ 的变化较小. 由于能量较低, SV-2 比 SV-1 对低能区的影响更大, 静态介电常数在 x 方向和 y 方向比 SV-1 分别高 0.09 和 0.17. SW-3 没有呈现新峰, 其低能区 $\varepsilon_1(\omega)$ 几乎不受影响. 这说明, 单层 β -Te 材料在低能区的极化能力将与材料中主要缺陷的类型密切相关. 根据静态介电常数的计算结

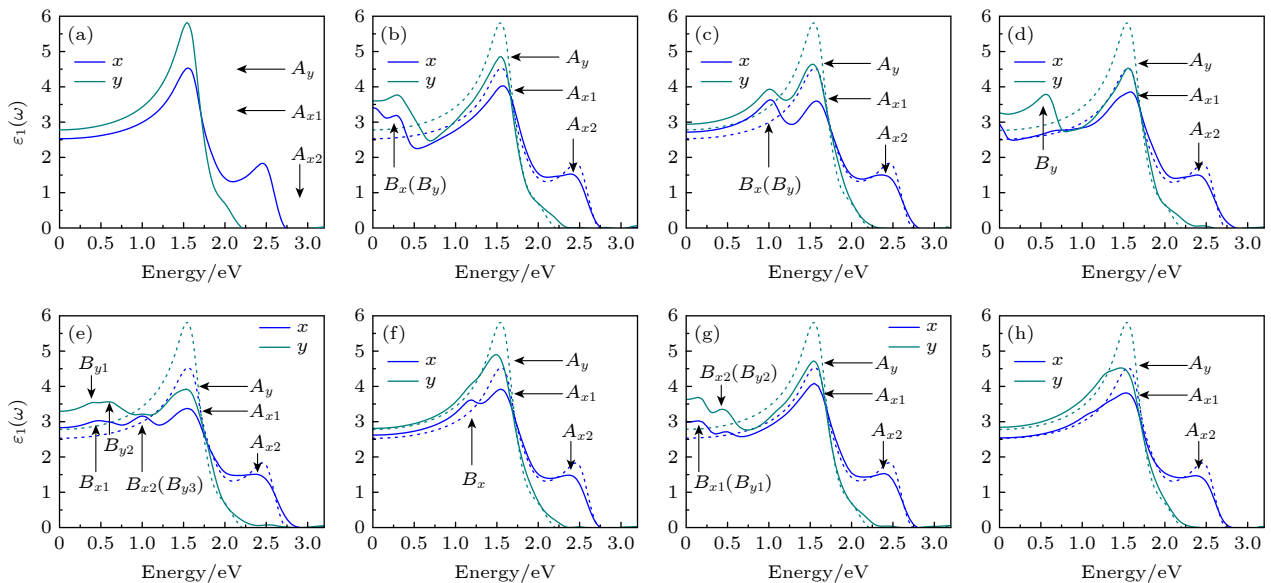


图 4 复介电函数实部 (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3, 蓝色和深青色分别表示 x 和 y 方向, A 标记主峰, B 标记缺陷峰, 虚线是完整单层的复介电函数实部

Fig. 4. The real part of dielectric function: (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. The blue and dark cyan curves represent x and y directions, respectively. The main peaks are marked by A and the defect-induced peaks are marked by B , and the dotted lines are the real part of dielectric function of perfect monolayer.

表 2 静态介电常数和复介电函数实部中缺陷峰的能量

Table 2. Static dielectric constant and defect peak energy coordinate of the real part curve.

		perfect	SV-1	SV-2	DV-1	DV-2	SW-1	SW-2	SW-3
静态介电常数	x 方向	2.50	3.41	2.71	2.96	2.83	2.62	2.98	2.52
	y 方向	2.75	3.60	2.98	3.27	3.29	2.81	3.62	2.84
缺陷峰坐标/eV	x 方向	—	0.28	1.02	—	0.48, 1.01	1.21	0.19, 0.46	—
	y 方向	—	0.28	1.02	0.58	0.38, 0.69, 1.01	—	0.19, 0.46	—

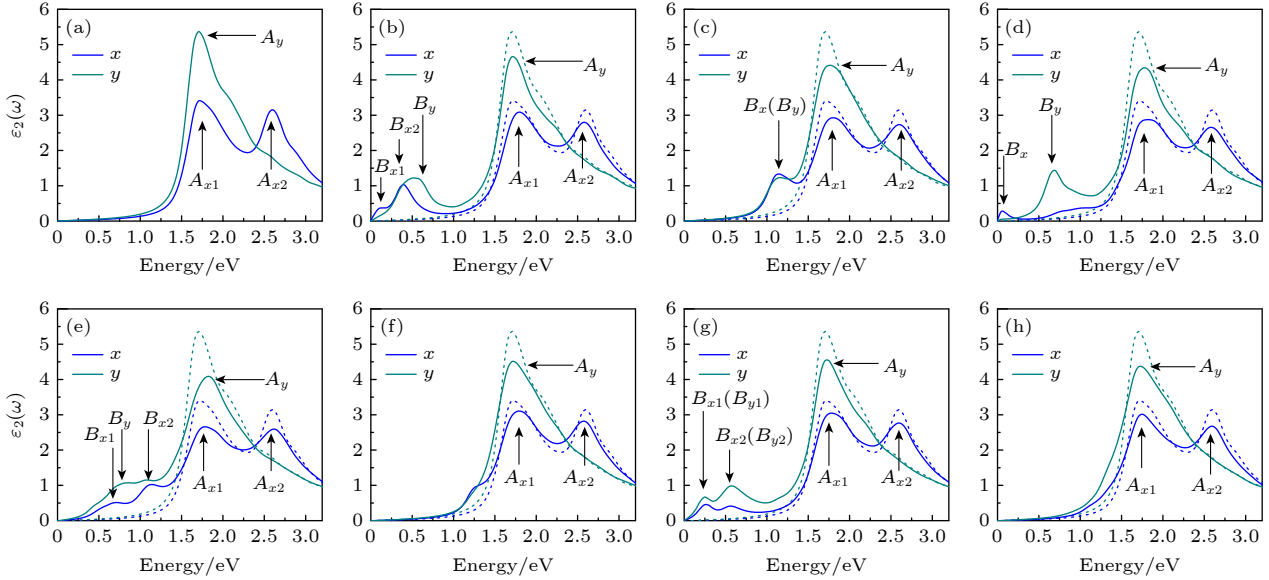


图 5 复介电函数虚部 (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3, 蓝色和深青色分别表示 x 和 y 方向, A 标记主峰, B 标记缺陷峰, 虚线是无缺陷的单层 β -Te 的复介电函数虚部

Fig. 5. The imaginary part of dielectric function: (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) SW-1; (e) SW-2; (f) SW-3; (g) DV-1; (h) DV-2. The main peaks are marked by A and the defect-induced peaks are marked by B , and the dotted lines are the imaginary part of dielectric function of perfect monolayer.

果, 稳定性最好的两类缺陷 SV-2 和 SW-1 对单层 β -Te 极化能力有轻微增强作用.

复介电函数的虚部 $\varepsilon_2(\omega)$ 表示半导体内部形成电偶极子时所消耗的能量, 决定材料在较小波矢下对光的线性响应. 入射光子能量在 0—3 eV 时, 单层 β -Te 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 如图 5 所示, 无缺陷单层 β -Te 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 x 方向有 2 个峰, A_{x1} 位于 1.72 eV, A_{x2} 位于 2.61 eV. 在 y 方向有 1 个峰, A_y 位于 1.72 eV. 引入缺陷后, A_{x1} , A_{x2} 和 A_y 的峰值都减小, 峰 A_{x1} 稍微蓝移, A_{x2} 和 A_y 位置几乎不变. 峰的能量位置变化很小的主要原因是缺陷对单层 β -Te 的带隙影响较小. 根据缺陷类型, $\varepsilon_2(\omega)$ 也出现不同数量的新峰, 新峰的能量坐标如表 3 所示. SV-1, DV-1, DV-2 及 SW-2 中在小于 1.00 eV 的能量范围出现了新的 $\varepsilon_2(\omega)$ 峰, 说明它们能够提高单层 β -Te 在低能区的光响应. SV-2 的 $\varepsilon_2(\omega)$ 新峰对应能量为 1.12 eV, 接近其 $\varepsilon_1(\omega)$ 新峰的位置. 由于 SV-2 的

$\varepsilon_2(\omega)$ 新峰较宽, 该类缺陷对低能区光响应有一定提高. SW-1 中的 $\varepsilon_2(\omega)$ 只在 1.20 eV 左右比完整结构的 $\varepsilon_2(\omega)$ 大, SW-3 没有新峰, 两类缺陷对单层 β -Te 在低能区的光响应影响很弱.

表 3 复介电函数虚部中缺陷峰的能量坐标

Table 3. Energies coordinates of defect-induced peaks in the imaginary part of dielectric function.

	SV-1	SV-2	DV-1	DV-2	SW-2
x 方向/eV	0.09, 0.39	1.12	0.06	0.71, 1.15	0.22, 0.55
y 方向/eV	0.52	1.12	0.66	0.83	0.22, 0.55

$\varepsilon_2(\omega)$ 与缺陷类型之间的关系可由光吸收选择定则和缺陷单层 β -Te 的电子结构给出定性的解释. (3) 式指出, $\varepsilon_2(\omega)$ 只在入射光子能量 $\hbar\omega$ 等于未占据态本征能量与占据态本征能量的差值时才不为 0, 这是光吸收的能量守恒定则. 根据这一定则, 在带隙中引入缺陷能级后, $\varepsilon_2(\omega)$ 可在 $\hbar\omega$ 等于费米能上导带或缺陷态能量减去费米能下缺陷态或价

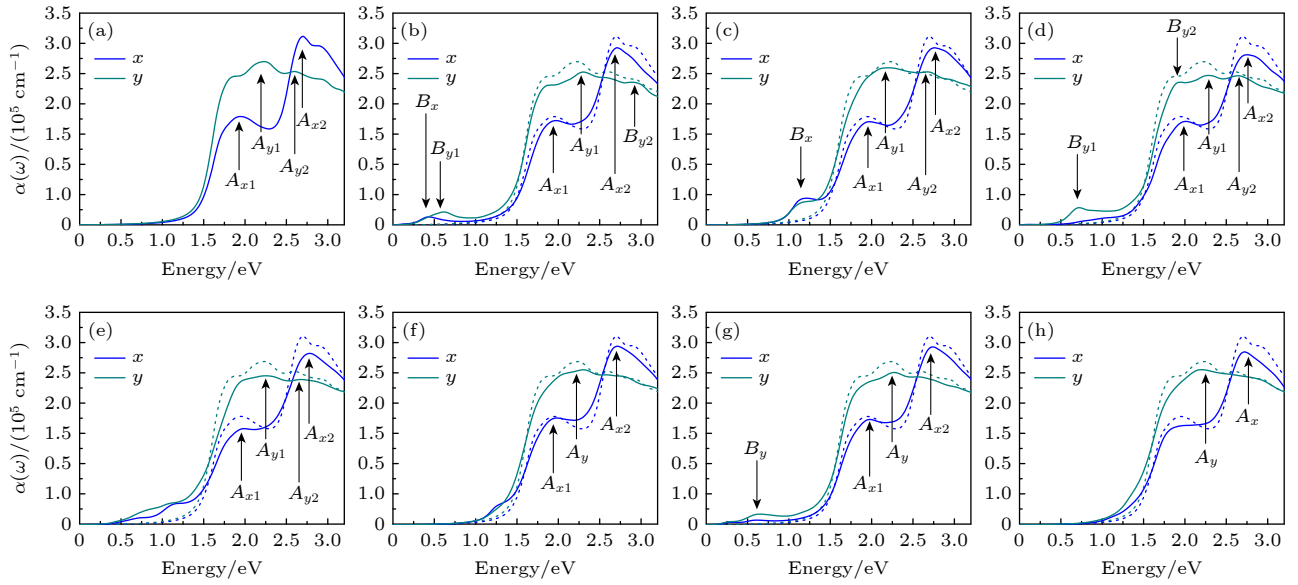


图 6 单层 β -Te 光学吸收系数 (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. 蓝色和深青色分别表示 x 和 y 方向, A 标记主峰, B 标记缺陷峰, 虚线是完整单层的光学吸收系数

Fig. 6. The optical absorption coefficient of monolayer β -Te: (a) Perfect; (b) SV-1; (c) SV-2; (d) DV-1; (e) DV-2; (f) SW-1; (g) SW-2; (h) SW-3. The main peaks are marked by A and the defect-induced peaks are marked by B , and the dotted lines are the optical absorption coefficient of perfect monolayer.

带能量时有值. 因此, 与完整的单层 β -Te 相比, 缺陷单层 β -Te 在低于带隙的能量范围内出现有一定大小且与缺陷能级位置和展宽有关的 $\varepsilon_2(\omega)$. 其中, SW-1 引入的两条缺陷能级分别靠近导带底与价带顶, 缺陷态与缺陷态之间的能量差接近带隙, 因此其 $\varepsilon_2(\omega)$ 在 1.20 eV 能量附近增大. SW-3 除引入的两条浅缺陷能级之外, 还有一条深缺陷能级. 但是其深缺陷能级近乎平直, 对应态密度峰十分尖锐, 布洛赫波函数也比其他缺陷态更加局域, 可能导致 (3) 式中的积分项很小, 因此 SW-3 对低能区的 $\varepsilon_2(\omega)$ 影响很小. 由于 (4) 式和 (5) 式, $\varepsilon_1(\omega)$ 和 $\alpha(\omega)$ 与缺陷类型之间的关系类似于 $\varepsilon_2(\omega)$.

为进一步了解缺陷单层 β -Te 的光学性质, 计算了入射光子能量为 0—3 eV 时单层 β -Te 的光吸收系数, 如图 6 所示. 光吸收系数描述介质中单位距离光强度的衰减, 在单层 β -Te 中, 光吸收系数表现出明显的各向异性. 无缺陷单层 β -Te 的光吸收系数在 x 和 y 方向分别有 2 个峰. x 方向的峰 A_{x1} 位于 1.95 eV, A_{x2} 位于 2.73 eV. y 方向的峰 A_{y1} 位于 2.25 eV, A_{y2} 位于 2.60 eV. 计算的峰值高达 10^5 量级, 与之前的报道一致^[8]. 如图 6(a)—(h) 所示, 引入缺陷后, 由于材料带隙变化很小, 这些吸收峰的位置近乎不变, 但峰值减小. 其中, SV-1, SW-1, SW-2 和 SW-3 的峰 A_{y2} , SW-3 的峰 A_{x1} 甚

至因峰值减小导致峰的特征消失. 此外, 缺陷引入了一些新的吸收峰. 经过分析, 这些吸收峰位置及其对应跃迁如表 4 所示. 结果显示, 这些新峰来自于缺陷能级之间或者缺陷能级与价带顶之间的跃迁. 与复介电函数的虚部一致, SV-1, DV-1, DV-2 和 SW-2 四类缺陷对 1.0 eV 能量范围的吸收系数有一定增强, SV-2 缺陷诱导吸收峰位于 1.12 eV, SW-1 和 SW-3 没有引入新的吸收峰, 对低能区光吸收影响很小, 由上可知, 引入缺陷会导致单层 β -Te 光吸收系数改变, 吸收系数与缺陷的类型相关. 由于实验上材料缺陷的出现难以避免, 不同制备方法所产生缺陷密度及类型亦不同, 因此单层 β -Te 光吸收系数敏感地依赖于材料制备工艺.

表 4 光学吸收系数中缺陷峰的能量坐标和对应的跃迁

Table 4. Energies coordinates of defect-induced peaks in absorption coefficient and corresponding transition between energy levels.

缺陷峰	x 方向		y 方向	
	能量/eV	对应跃迁	能量/eV	对应跃迁
SV-1	0.38	$f_1 \rightarrow f_2$	0.63	价带顶 $\rightarrow f_2$
SV-2	1.12	价带顶 $\rightarrow f_1, f_2$	—	—
DV-1	—	—	0.72	价带顶 $\rightarrow f_2$
SW-2	—	—	0.62	$f_1 \rightarrow f_2$, 价带顶 $\rightarrow f_2$

4 结 论

本文基于第一性原理电子结构计算研究了单空位、双空位和 SW 缺陷对单层 β -Te 的电子结构和光学性质的影响, 得到以下主要结论: 1) 单空位、双空位和 SW 缺陷在单层 β -Te 中的形成能低于其他二维材料 (石墨烯、硅烯、磷烯和砷烯) 中的缺陷形成能, 实验上更容易在单层 β -Te 中引入这些缺陷. SV-2 和 SW-1 缺陷弛豫后结构无悬挂键, 理论预测其形成能最低. 2) 缺陷结构对单层 β -Te 带隙宽度的影响较小, 但由于空间局域的缺陷态, 缺陷单层 β -Te 的禁带中出现不同数量的缺陷能级. SV-1, SV-2, DV-1 和 SW-2 的作用类似于深能级杂质, 可成为载流子的复合中心和散射中心. SW-1 的作用类似于浅能级杂质, 而 DV-2 和 SW-3 同时有深能级杂质和浅能级杂质的作用. SW-1, SW-2 和 DV-1 使得单层 β -Te 导带底位置发生偏移, 带隙从直接带隙变为间接带隙. 3) 引入缺陷后, 单层 β -Te 的复介电函数的实部、虚部以及吸收系数曲线中出现新的峰, 峰的数量和位置与缺陷类型密切相关. SV-1, DV-1, DV-2 和 SW-2 四类缺陷能增强单层 β -Te 在低能区的光响应、极化能力及光吸收. 本文研究结论将为单层 β -Te 在电子和光电子器件上的应用提供一定的理论指导.

参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y, Dubonos S V, Grigorieva I V, Firsov A A 2004 *Science* **306** 666
- [2] Vogt P, De Padova P, Quaresima C, Avila J, Frantzeskakis E, Asensio M C, Resta A, Ealet B, Le Lay G 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 155501
- [3] Qin Z J 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 216802 (in Chinese) [秦志辉 2017 物理学报 **66** 216802]
- [4] Zhu F F, Chen W J, Xu Y, Gao C L, Guan D D, Liu C H, Qian D, Zhang S C, Jia J F 2015 *Nat. Mater.* **14** 1020
- [5] Liu H, Neal A T, Zhu Z, Luo Z, Xu X, Tomanek D, Ye P D 2014 *ACS Nano* **8** 4033
- [6] Ji J, Song X, Liu J, Yan Z, Huo C, Zhang S, Su M, Liao L, Wang W, Ni Z, Hao Y, Zeng H 2016 *Nat. Commun.* **7** 13352
- [7] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [8] Radisavljevic B, Radenovic A, Brivio J, Giacometti V, Kis A 2011 *Nat. Nanotechnol.* **6** 147
- [9] Gu P C, Zhang K L, Feng Y L, Wang F, Miao Y P, Han Y M, Zhang H X 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 018102 (in Chinese) [顾品超, 张楷亮, 冯玉林, 王芳, 苗银萍, 韩叶梅, 张韩霞 2016 物理学报 **65** 018102]
- [10] Zhu Z, Cai X, Yi S, Chen J, Dai Y, Niu C, Guo Z, Xie M, Liu F, Cho J H, Jia Y, Zhang Z 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 106101
- [11] Apte A, Bianco E, Krishnamoorthy A, Yazdi S, Rao R, Glavin N, Kumazoe H, Varshney V, Roy A, Shimojo F, Ringe E, Kalia R K, Nakano A, Tiwary C S, Vashishta P, Kochat V, Ajayan P M 2018 *2D Mater.* **6** 015013
- [12] Wang Y X, Qiu G, Wang R X, et al. 2018 *Nat. Electron.* **1** 228
- [13] Wang Q, Safdar M, Xu K, Mirza M, Wang Z, He J 2014 *ACS Nano* **8** 7497
- [14] Chen J, Dai Y, Ma Y, Dai X, Ho W, Xie M 2017 *Nanoscale* **9** 15945
- [15] Xie Z, Xing C, Huang W, et al. 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1705833
- [16] He Q, Liu Y, Tan C, Zhai W, Nam G-h, Zhang H 2019 *ACS Nano* **13** 12294
- [17] Shi Z, Cao R, Khan K, et al. 2020 *Nano-Micro Lett.* **12** 99
- [18] Qiao J, Pan Y, Yang F, Wang C, Chai Y, Ji W 2018 *Sci. Bull.* **63** 159
- [19] Xu Y, Shi Z, Shi X, Zhang K, Zhang H 2019 *Nanoscale* **11** 14491
- [20] Lim D, Kannan E S, Lee I, Rath S, Li L, Lee Y, Khan M A, Kang M, Park J, Kim G-H 2016 *Nanotechnology* **27** 225201
- [21] Hong S, Im H, Hong Y K, Liu N, Kim S, Park J H 2018 *Adv. Electron. Mater.* **4** 1800308
- [22] Lv Y W, Liu Y, Qin W J, Chang S, Jiang C Z, Liu Y Y, Liao L 2019 *IEEE T. Electron. Dev.* **66** 2365
- [23] Sharma S, Singh N, Schwingenschlogl U 2018 *ACS Appl. Energ. Mater.* **1** 1950
- [24] Stone A J, Wales D J 1986 *Chem. Phys. Lett.* **128** 501
- [25] Meyer J C, Kisielowski C, Erni R, Rossell M D, Crommie M F, Zettl A 2008 *Nano. Lett.* **8** 3582
- [26] Zhou W, Zou X, Najmaei S, et al. 2013 *Nano. Lett.* **13** 2615
- [27] Liu N S, Zhou S, Zhao J J 2019 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **35** 1142 (in Chinese) [刘南舒, 周思, 赵纪军 2019 物理化学学报 **35** 1142]
- [28] Yang S B, Li S N, Shen D, Tang S W, Sun W, Chen Y H 2017 *Acta Phys. -Chim. Sin.* **33** 520 (in Chinese) [杨绍斌, 李思南, 沈丁, 唐树伟, 孙闻, 陈跃辉 2017 物理化学学报 **33** 520]
- [29] Zheng H L, Yang B S, Wang D D, Han R L, Du X B, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 132403
- [30] Cai Y Q, Zhou H B, Zhang G, Zhang Y W 2016 *Chem. Mater.* **28** 8611
- [31] Li A, Pan J, Yang Z, Zhou L, Xiong X, Ouyang F 2018 *J. Magn. Magn. Mater.* **451** 520
- [32] Dai X, Yang Z, Li A, Yang J, Ouyang F 2019 *Superlattice Microst.* **130** 528
- [33] Wang X H, Wang D W, Yang A J, Koratkar N, Chu J F, Lv P L, Rong M Z 2018 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20** 4058
- [34] Gao J, Zhang J, Liu H, Zhang Q, Zhao J 2013 *Nanoscale* **5** 9785
- [35] Hu W, Yang J L 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 20474
- [36] Liu X X, Liu L Z, Yang L, Wu X L, Chu P K 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 24917
- [37] Gao J F, Zhang J F, Liu H S, Zhang Q F, Zhao J J 2013 *Nanoscale* **5** 9785
- [38] Hu W, Yang J 2015 *Phys. Chem. C* **119** 20474
- [39] Liu X, Liu L, Yang L, Wu X, Chu P K 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 24917
- [40] Soler J M, Artacho E, Gale J D, et al. 2002 *J. Phys.-Condens. Mat.* **14** 2745
- [41] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [42] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [43] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [44] Reed M B 2009 *Int. J. Comput. Math.* **86** 606
- [45] Ma J, Alfè D, Michaelides A, Wang E 2009 *Phys. Rev. B* **80**

033407

- [46] Banhart F, Kotakoski J, Krashennnikov A V 2011 *ACS Nano* **5** 26
- [47] Gajdoš M, Hummer K, Kresse G, Furthmüller J, Bechstedt F

2006 *Phys. Rev. B* **73** 045112

- [48] Toll J S 1956 *Phys. Rev.* **104** 1760
- [49] Wang V, Xiao W, Ma D M, Liu R J, Yang C M 2014 *J. Appl. Phys.* **115** 043708

First-principles study of electronic structure and optical properties of monolayer defective tellurene*

Li Fa-Yun¹⁾ Yang Zhi-Xiong²⁾ Cheng Xue¹⁾Zeng Li-Ying¹⁾ Ouyang Fang-Ping^{1)3)†}

¹⁾ (Hunan Key Laboratory for Super-Microstructure and Ultrafast Process, School of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

²⁾ (School of Physics and Electronic Sciences, Changsha University of Science and Technology, Changsha 410114, China)

³⁾ (State Key Laboratory of Powder Metallurgy, Powder Metallurgy Research Institute, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 5 February 2021; revised manuscript received 27 March 2021)

Abstract

Monolayer tellurene is a novel two-dimensional semiconductor with excellent intrinsic properties. It is helpful in understanding doping and scattering mechanism to study the electronic structure of defective tellurene, thus it is important for the application of tellurene in electronic and photo-electronic devices. Using first-principles calculation based on the density functional theory, we investigate the effects of commonly seen point defects on the electronic structure and optical properties of monolayer β -Te. Seven kinds of point defects that may be present in β -Te are designed according to the lattice symmetry, including two single vacancies (SV-1, SV-2), two double vacancies (DV-1, DV-2) and three Stone-Wales (SW) defects (SW-1, SW-2, SW-3). It is found that the defect formation energies of these defects are 0.83–2.06 eV, which are lower than that in graphene, silicene, phosphorene and arsenene, suggesting that they are easy to introduce into monolayer β -Te. The two most stable defects are SV-2 and SW-1 where no dangling bond emerges after optimization. The calculated band structures show that all seven defects have little effect on the band gap width of monolayer β -Te, but they can introduce different numbers of impurity energy levels into the forbidden band. Among them, the SV-1, SV-2, DV-1 and SW-2 each act as deep level impurities which can be recombination centers and scattering centers of carriers, SW-1 acts as a shallow level impurity, DV-2 and SW-3 act as both deep level impurity and shallow level impurity. Besides, SW-1, SW-2 and DV-1 can change the band gap of monolayer β -Te from direct band gap to indirect band gap, which may result in the increase of the lifetime of carriers and decrease of photoluminescence of monolayer β -Te. The optical properties of monolayer β -Te, which are sensitive to the change in band structure, are also affected by the presence of defects. New peaks are found in the complex dielectric function and the absorption coefficient of defective monolayer β -Te in an energy range of 0–3 eV, of which the number and the position are dependent on the type of defect. The SV-1, DV-1, DV-2 and SW-2 can enhance the light response, polarization ability and light absorption in the low energy region of monolayer β -Te. This research can provide useful guidance for the applications of β -Te in the electronic and optoelectronic devices.

Keywords: first-principle, defective tellurene, electronic structure, optical properties

PACS: 63.20.dk, 61.72.J-, 73.22.-f, 78.67.-n

DOI: 10.7498/aps.70.20210271

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52073308, 11804395), the Distinguished Young Scholar Foundation of Hunan Province, China (Grant No. 2015JJ1020), and the Central South University Research Fund for Sheng-Hua Scholars, China (Grant No. 502033019).

† Corresponding author. E-mail: oyfp@csu.edu.cn