

单层 Z-Bi₂O₂Se 本征点缺陷及光电性能*

郑世姣 杨文跃 杨致 徐利春 冯琳 陈波 薛林†

(太原理工大学物理与光电工程学院, 太原 030024)

(2024 年 12 月 9 日收到; 2025 年 3 月 13 日收到修改稿)

采用基于密度泛函理论的第一性原理和非平衡格林函数方法, 系统研究了单层拉链型硒氧化铋 (Z-Bi₂O₂Se) 中空位、反位和吸附点缺陷的结构、电子和光电性质. 通过在不同生长环境下形成能的计算发现, 点缺陷 O' 空位, O 取代 Se 反位、Se 吸附 Bi'-Bi'-Se 和 Bi-Bi-Se 穴位相对容易形成; 电子态密度及形成能的计算结果显示, O' 空位、Se 吸附 Bi'-Bi'-Se 和 Bi-Bi-Se 穴位属于深能级 n 型掺杂. 此外, 沿平行和垂直拉链方向分别构建了基于单层 Z-Bi₂O₂Se 的器件, 其光电性能表现出明显的各向异性. 点缺陷的引入降低了体系对称性, 使其光电流在可见光区和紫外光区显著增大, 各向异性仍然存在. 点缺陷对器件消光比的影响同时取决于点缺陷类型及光子能量, 通过选择点缺陷在特定光子能量的照射可以有效提高器件的偏振灵敏度. 本文研究结果对深入认识二维 Bi₂O₂Se 结构及其性能提供理论指导.

关键词: 第一性原理计算, 非平衡格林函数, 点缺陷, 电子与光电性质**PACS:** 63.20.dk, 61.72.J-, 68.65.-k, 78.56.-a**DOI:** 10.7498/aps.74.20241701**CSTR:** 32037.14.aps.74.20241701

1 引言

二维材料在电子和光电器件制造中具有广泛应用前景. 近年, 一类新型半导体层状材料硒氧化铋 (Bi₂O₂Se) 引起了科学界的极大兴趣^[1-4]. 其具有随厚度变化的带隙、更优越的电子迁移率、与各种材料 (包括金属、半导体和绝缘体) 的兼容性以及在大气条件下的稳定性^[5-7]. 更特殊的是, Bi₂O₂Se 层间相互作用不同于传统二维材料的范德瓦耳斯力, 而是弱静电相互作用^[8,9]. 二维 Bi₂O₂Se 在实验中通过化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 方法、分子束外延 (molecular beam epitaxy, MBE) 方法和脉冲激光沉积 (pulsed laser deposition, PLD) 方法被成功制备, 并发现其在红外探测方面展现出优异性能^[10-17]. 同时, Bi₂O₂Se 兼具

出色的光学和电学特性, 特别是在特定波长下的高光学响应性, 使其成为开发下一代光电器件的理想候选材料^[5,18].

由于其层间独特的弱静电相互作用, 关于二维 Bi₂O₂Se 表面的解离方式尚存在不同理解. 目前研究较为广泛的策略是将二维 Bi₂O₂Se 材料的表面进行 Se 原子 100% 全覆盖. 理论研究中, 这种方法得到的二维结构在无杂质的情况下展现出与实验中半导体性质不相符的金属特性, 需要采用 H 钝化表面 Se 原子进行处理, 此种解离方式常记为 H-Bi₂O₂Se^[19-22]. 但是这种解离方式与实验明显不符, 主要体现在以下几点: 首先, 实验制备环境中并没有提供 H; 其次, 实验制备所得二维材料显示 Se 空位浓度可高达 50%, 与 H-Bi₂O₂Se 模型中 Se 元素的高化学配比也不相符^[23]. Wei 等^[23] 提出了另一种化学元素符合配比, 表面 Se 原子 50% 覆盖的

* 国家自然科学基金 (批准号: 62104168) 和山西省自然科学基金 (批准号: 20210302123201, 202303021211027, 202303021211028) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuelin@tyut.edu.cn

二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 拉链型模型, 记为 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 并证明了该模型的动力学和热力学稳定性. 在此基础上, Ge 等^[24] 计算得出单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 带隙为 1.64 eV (PBE 泛函) 和 2.43 eV (HSE06 泛函), 并对不同 Se 浓度表面覆盖 (0%, 12.5%, 50%, 87.5% 和 100%) 的单层 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 稳定性进行了系统研究, 结果表明 Se 浓度为 50% 的结构排列整齐, 而在其他 Se 浓度下, 结构变形失去对称性. Lu 等^[25] 通过改变单层 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 上下表面 Se 原子链的排列, 开发了不对称的拉链模型, 使二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在结构和光电性能方面的探索更为丰富和广阔.

在半导体材料的制备和器件制造过程中, 本征点缺陷是不可避免的, 它们对材料的光学和电学性能产生至关重要的影响^[26–29]. Hossain 等^[26] 在实验中发现 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米片中存在如 Se 空位, Bi 反位缺陷等多种缺陷, 这些缺陷导致材料表现出负的持续光导效应; Li 等^[27] 发现在块体 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中, V_{Se} 和 V_{O} 是主要的缺陷, 它们作为浅供体, 解释了 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的 n 型电导率; Wu 等^[29] 研究发现, 由于在生长过程中产生了大量的氧空位, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 纳米板表现出典型的半金属行为. 对于单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 其是否具有相同的点缺陷? 这些点缺陷对材料电子和光电性质又有何种影响? 相关研究对深入认识二维 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 至关重要.

本文首先对单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 完整结构的电子性质进行研究, 在此基础上设计了空位、反位、吸附三类点缺陷, 通过对形成能的计算, 分析它们在不同化学势下形成的难易程度. 对于较容易形成的几种点缺陷, 研究了它们对材料电子性质的影响. 此外, 用完整及含点缺陷的单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 搭建器件, 通过线偏振光照射下光电流及消光比的计算, 研究不同点缺陷对材料光电性质的影响.

2 计算模型与方法

单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 二维材料几何结构的确定、电子结构及其缺陷形成能计算采用基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 的 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 软件包^[30–33]. 原子核与电子的相互作用通过投影缀加平面波 (projector augmented wave, PAW) 方法描述^[33,34], 电子交换关联泛函采用基于广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA) 的 Perdewey-

Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函^[34]. 截断能为 500 eV, 对块体、单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 单胞分别采用 $9\times 9\times 3$, $9\times 5\times 1$ 的 Monkhorst-Pack 网格进行不可约布里渊区采样. 能量收敛标准为每晶胞 10^{-5} eV, 所有原子受力均小于 0.01 eV/Å. 在形成能计算中, 选取均匀缩放的 $6\times 3\times 1$ 超胞 ($L_x = L_y = L_z = 24.03$ Å) 进行总能的计算. z 方向引入的真空层均大于 15 Å, 以消除材料相邻层之间的相互作用.

点缺陷形成能计算公式为^[35]

$$\Delta H_f(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E(\text{host}) - \sum_i n_i (E_i + \mu_i) + q(E_{\text{VBM}} + E_F) + E^{\text{corr}}, \quad (1)$$

其中, $\Delta H_f(\alpha, q)$ 为材料点缺陷 α 在电荷态 q 下的形成能, $E(\alpha, q)$ 和 $E(\text{host})$ 分别为具有点缺陷的超胞在电荷态 q 和相同大小完整超胞的总能量; n_i 是缺陷体系中 i 类原子数的变化量, 当增加 (减少) 原子时, n_i 为正值 (负值); E_i 是元素 i 在自然态纯固体/气体中的能量; μ_i 是指元素 i 的化学势^[36–38]; E_{VBM} 是完整超胞的价带顶 (valence band maximum, VBM), E_F 表示相对于完整超胞 VBM 处的费米能级; 修正项 E^{corr} 采用 `sxdefectalign` 2d 编码计算, 包括电位校准项和静电校正项, 可以使形成能计算在真空方向有效收敛^[37–39]. 各元素化学势通过 DASP (defect and dopant *ab-initio* simulation package) 软件包计算^[40], 计算分为两步: 首先为了生成 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$, 需要满足:

$$2\mu_{\text{Bi}} + 2\mu_{\text{O}} + \mu_{\text{Se}} = \Delta H_f(\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}), \quad (2)$$

其次, 避免生成单质和其他二次相, 需要满足:

$$\mu_{\text{Bi}} \leq 0, \quad \mu_{\text{O}} \leq 0, \quad \mu_{\text{Se}} \leq 0, \quad (3)$$

$$a\mu_{\text{Bi}} + b\mu_{\text{O}} + c\mu_{\text{Se}} \leq \Delta H_f(\text{Bi}_a\text{O}_b\text{Se}_c). \quad (4)$$

缺陷跃迁能级 $\varepsilon(q/q')$ 是指带电荷 q 的点缺陷的形成能等于另一个电荷 q' 的形成能时, (1) 式中费米能级的位置, 用公式可表示为

$$\varepsilon(q/q') = \frac{[\Delta H_f(\alpha, q) - \Delta H_f(\alpha, q')]}{q - q'}. \quad (5)$$

二维 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 材料及其点缺陷结构的优化通过 VASP 软件完成, 其光电性能分析采用基于非平衡格林函数 (non-equilibrium Green's function, NEGF) 和 DFT 的 Nanodcal 软件包进行^[38,41,42]. 在进行自洽和光电流计算时, 所用的 K 点为 $1\times 9\times 1$, 截断能设置为 80 Hartree, 计算温度定为 100 K.

对于线偏振光, 当其照射器件时, 左侧的光电流 $J_L^{(\text{ph})}$ 为^[42–46]

$$J_L^{(\text{ph})} = \frac{ie}{h} \int \left(\cos^2 \theta \text{Tr} \left\{ \Gamma_L \left[G_1^{<(\text{ph})} + f_L \left(G_1^{<(\text{ph})} - G_1^{<(\text{ph})} \right) \right] \right\} + \sin^2 \theta \text{Tr} \left\{ \Gamma_L \left[G_2^{<(\text{ph})} + f_L \left(G_2^{>(\text{ph})} - G_2^{<(\text{ph})} \right) \right] \right\} + \frac{\sin(2\theta)}{2} \text{Tr} \left\{ \Gamma_L \left[G_3^{<(\text{ph})} + f_L \left(G_3^{>(\text{ph})} - G_3^{<(\text{ph})} \right) \right] \right\} \right) dE. \quad (6)$$

其中: e 是电子电荷, h 是普朗克常数, Γ_L 为左电极与中心区耦合的线宽函数;

$$G_1^{>/<(\text{ph})} = \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} C_0 N G_0^r e_{1\alpha} p_\alpha^\dagger G_0^{>/<} e_{1\beta} p_\beta G_0^a, \\ G_2^{>/<(\text{ph})} = \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} C_0 N G_0^r e_{2\alpha} p_\alpha^\dagger G_0^{>/<} e_{2\beta} p_\beta G_0^a, \\ G_3^{>/<(\text{ph})} = \sum_{\alpha, \beta=x, y, z} C_0 N (G_0^r e_{1\alpha} p_\alpha^\dagger G_0^{>/<} e_{2\beta} p_\beta G_0^a + G_0^r e_{2\alpha} p_\alpha^\dagger G_0^{>/<} e_{1\beta} p_\beta G_0^a). \quad (7)$$

其中, $f_{\text{LR}} = f(E - \mu_{\text{LR}})$ 为左/右电极的费米-狄拉克分布函数, μ_{LR} 为相关的化学势; $C_0 = (e/m_0)^2 \times \frac{\hbar \sqrt{\mu_r \varepsilon_r}}{2N\omega \varepsilon c} J_\omega$, m_0 是光电子质量, μ_r 是相对磁导率, ε_r 为相对介电常数, ε 和 c 分别为介电常数和光速; J_ω 是光通量 (单位时间内通过单位面积的电子数), N 是光子数; $G_0^{r/a}$ ($G_0^{>/<}$) 为没有光子能量时的推迟/超前 (大于/小于) 格林函数; p_α 和 p_β ($\alpha, \beta = x, y$ 和 z) 是电子动量的笛卡尔分量; $e_{1\alpha}$ 和 $e_{2\beta}$ 是单位向量 $\mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{e}_2$ 的笛卡尔分量 ($\mathbf{e}_1$ 和 $\mathbf{e}_2$ 在计算中沿 z 和 y 方向设置). 对于线偏振光, 光偏振矢量表示为 $\mathbf{e} = \cos \theta \mathbf{e}_1 + \sin \theta \mathbf{e}_2$, 其中 θ 为偏振角, 通常意义下, 归一化的光电流被简化为^[46,47]

$$R_{\text{ph}} = \frac{J_L^{(\text{ph})}}{eJ_\omega}, \quad (8)$$

式中, $J_L^{(\text{ph})}$ 为线偏振光照射器件时, 流入左电极的光电流; R_{ph} 的量纲为 a_0^2/photon ; a_0 是玻尔半径.

3 计算结果与讨论

3.1 Z-Bi₂O₂Se 的电子结构及其生长条件

如图 1(a) 所示, Bi₂O₂Se 块体结构具有非电中性层状晶体结构, 即带正电的 [Bi₂O₂]_n²ⁿ⁺ 层与带负电的 [Se]_n²ⁿ⁻ 层在 c 轴上交替堆叠, 层间为弱静电

相互作用, 晶格常数为 $a = b = 3.92 \text{ \AA}$, $c = 12.38 \text{ \AA}$. 图 1(b) 为单层 Z-Bi₂O₂Se 结构的侧视图和俯视图, 单胞晶格常数 $a = 8.01 \text{ \AA}$, $b = 4.01 \text{ \AA}$. 与体结构相比, 单层 Z-Bi₂O₂Se 对称性降低, 如图 1(b) 所示, Bi 和 O 出现两个不等价位 Bi, Bi' 和 O, O'. 单层 Z-Bi₂O₂Se 单胞的电子能带结构如图 1(c) 所示, PBE 计算单层 Z-Bi₂O₂Se 带隙为 1.63 eV, 导带底 (conduction band minimum, CBM) 和 VBM 的位置均在高对称 Γ 点, 属于直接带隙, 与已有理论计算文献结论吻合 (PBE: 1.64 eV^[24]).

通过 (2) 式—(4) 式得到生长 Bi₂O₂Se 的化学势范围如图 1(d) 中由 Bi₂SeO₅, Bi₂O₃, Bi₂Se₃, Bi 和 Se 包围的黄色区域所示, P1—P5 为 5 个临界点, 对应 O, Se, Bi 的化学势如表 1 所列. 其中 P1 和 P2 为富 Bi 生长环境 ($\mu_{\text{Bi}} = 0.00 \text{ eV}$), P3 和 P4 为富 Se 生长环境 ($\mu_{\text{Se}} = 0.00 \text{ eV}$).

表 1 图 1(d) 中 5 个临界点 P1—P5 对应的 O, Se, Bi 的化学势 μ_{O} , μ_{Se} , μ_{Bi} (单位: eV)

Table 1. Chemical potentials of O, Se and Bi (μ_{O} , μ_{Se} , μ_{Bi}) corresponding to the five critical points P1—P5 in Fig. 1(d) (unit: eV).

	P1	P2	P3	P4	P5
μ_{O}	-2.07	-2.16	-1.51	-1.44	-1.44
μ_{Se}	-0.82	-0.64	0.00	0.00	-0.19
μ_{Bi}	0.00	0.00	-0.96	-1.04	-0.94

3.2 单层 Z-Bi₂O₂Se 本征点缺陷形成能及电子性质

为了研究本征点缺陷对单层 Z-Bi₂O₂Se 性能的影响, 我们构建了空位、反位和吸附 3 种类型的点缺陷. 鉴于 Bi 和 Se 原子具有较大的原子半径, 其间隙缺陷难以稳定存在, 在结构优化过程中, 这些缺陷均引发了显著的晶格畸变, 这一现象与文献 [27,28] 报道的块体材料中 Bi, Se 间隙难以形成的结论相一致. 而 O 间隙在 P1—P5 环境下形成能均大于 2.6449 eV, 形成困难, 因此文中未对间隙缺陷做详细讨论. 在吸附点缺陷中, 考虑了 3 种不同位点: 顶位 (top)、桥位 (bridge) 和穴位 (hollow), 通过中性态 ($q = 0$) 形成能的计算分析它们在不同生长化学势下形成的难易程度, 并在图 2(a) 中给出各类缺陷中相对容易形成的缺陷类型和计算结果. 图中吸附类型中用上标 T, B 和 H 分别表示顶位、桥位和穴位吸附, 用下标表示吸附具体位置,

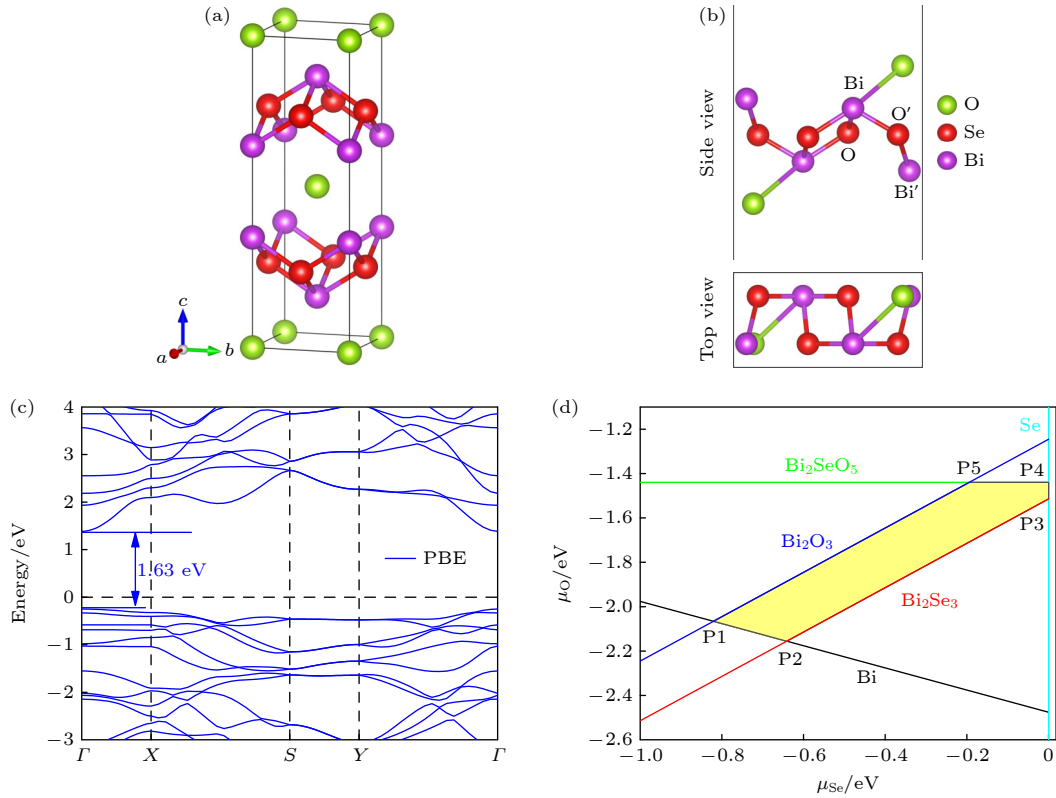


图 1 (a) 块体 $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的单体结构; (b) 单层 Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的侧视图及俯视图; (c) 单层 Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 的电子能带结构 (蓝色为 PBE 方法); (d) $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 生长的化学势范围 (黄色区域)

Fig. 1. (a) Unit cell structure of bulk $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$; (b) the side and top views of monolayer Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$; (c) the electronic energy bands of the monolayer Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (blue represents PBE); (d) the chemical potentials range for the growth of $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ (the yellow part).

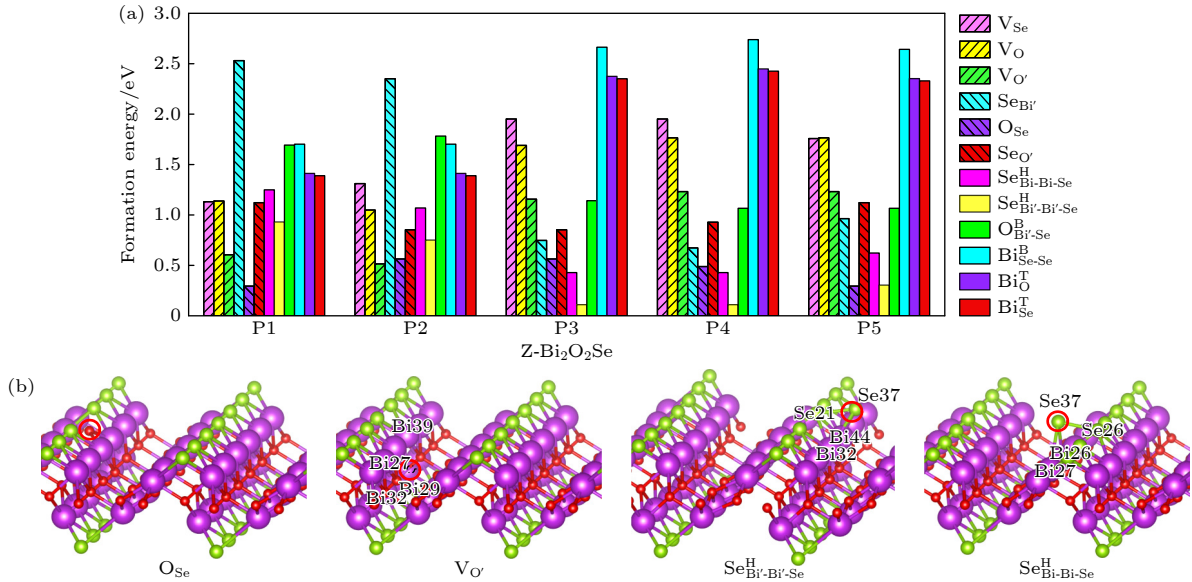


图 2 (a) 在不同生长环境 P1—P5 时, 单层 Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中点缺陷的形成能; (b) 单层 Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中点缺陷 O_{Se} , $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi'-Bi'-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 的结构图

Fig. 2. (a) Formation energies of the point defects in monolayer Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ under different growth environments P1-P5; (b) the structures of the point defects O_{Se} , $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi'-Bi'-Se}}^{\text{H}}$ and $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ in monolayer Z- $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.

例如: $\text{Bi}_{\text{Se}}^{\text{T}}$ 表示在 Se 原子的顶位吸附一个 Bi 原子, $\text{Bi}_{\text{Se-Se}}^{\text{B}}$ 表示在两个 Se 原子间的桥位吸附一个

Bi 原子, $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 表示在两个 Bi 原子和 Se 原子之间的穴位吸附一个 Se 原子. 从结果可以看到, 在

单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中, 所有点缺陷形成能都为正, 说明缺陷的形成都需要吸收能量. 在 P1 和 P2 生长环境下, 形成能最低的缺陷分别为 O 取代 Se (O_{Se}) (P1: 0.2945 eV) 和 O' 空位 ($\text{V}_{\text{O}'}$) (P2: 0.5153 eV), 相对最容易形成. 在 P3 和 P4 生长环境下, Se 吸附 $\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}$ 穴位 ($\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$) 形成能最低, 统一为 0.1096 eV, 最容易形成. 其次是 Se 吸附 Bi-Bi-Se 穴位 ($\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$), 形成能统一为 0.3872 eV. P5 生长环境下, O_{Se} 和 $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 形成能分别为 0.2945 eV 和 0.3038 eV, 较容易形成. 可以看到, 这种结构中, Se 空位并不容易形成. 研究中选取 O_{Se} , $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 四种缺陷进行进一步计算分析, 其结构示意图如图 2(b) 所示.

为了研究这些缺陷对材料电子性能的影响, 分别计算了完整和点缺陷掺杂体系的总态密度 (total density of states, TDOS) 和投影态密度 (projected density of states, PDOS), 如图 3 所示. 在单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中, 如图 3(a) 所示, VBM 主要由 Se, O, Bi 贡献, CBM 主要由 Bi 贡献. 如图 3(b) 所示, O_{Se} 点缺陷没有在体系中引入电子和空穴, 这主要源于 O 和 Se 属同族元素, 具有相同化合价. 如图 3(c)—(e) $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 的分态密度所示, 在 VBM 都存在一个杂质态, 且被电子填充. 结合图 2(b) 和图 3(c)—(e) 的插图可以看到, $\text{V}_{\text{O}'}$ 的杂质态主要来源于 O 空位附近的 Bi29 和 Bi32 原子. $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 的杂质态主要来源于吸附的 Se37 原子和与之成键的 Se21 原子. 与 $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 类似, $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 杂质态主要由吸附的 Se37 原子和与之成键的 Se26 原子贡献. 此外由于 $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 缺陷的引入, 体系带隙与完整结构相比, 出现不同程度减小. 完整结构带隙为 1.62 eV, 而 $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 带隙分别为 1.36 eV, 1.45 eV 和 1.23 eV.

为了深入探究这些点缺陷对材料电子性能的影响, 对于 O_{Se} , $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 缺陷, 计算它们在不同化学势下体系带电时形成能随费米能级的变化, 如图 4 所示. 可以看到, 费米能级从 VBM 移动到 CBM, 本征点缺陷 O_{Se} 的电荷态都为 0, 没有在体系中引入电子和空穴, 这与图 3(b) 态密度结果相吻合. 本征点缺陷 $\text{V}_{\text{O}'}$ 的电荷态依次为 $2+$, 0 , 属于施主, 施主能级位于 $\varepsilon(2+/0) = 0.78$ eV 处. $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 电荷态都依次为 $1+$, 0 , 属于单施主, 施主能级分别位于 $\varepsilon(1+/0) = 0.01$ eV,

$\varepsilon(1+/0) = 0.07$ eV 处. 结合图 3 态密度以及缺陷跃迁能级, 可以说明 $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 为 n 型掺杂, 且杂质能级较深, 这不同于实验中本征缺陷表现出的浅能级 n 型特性.

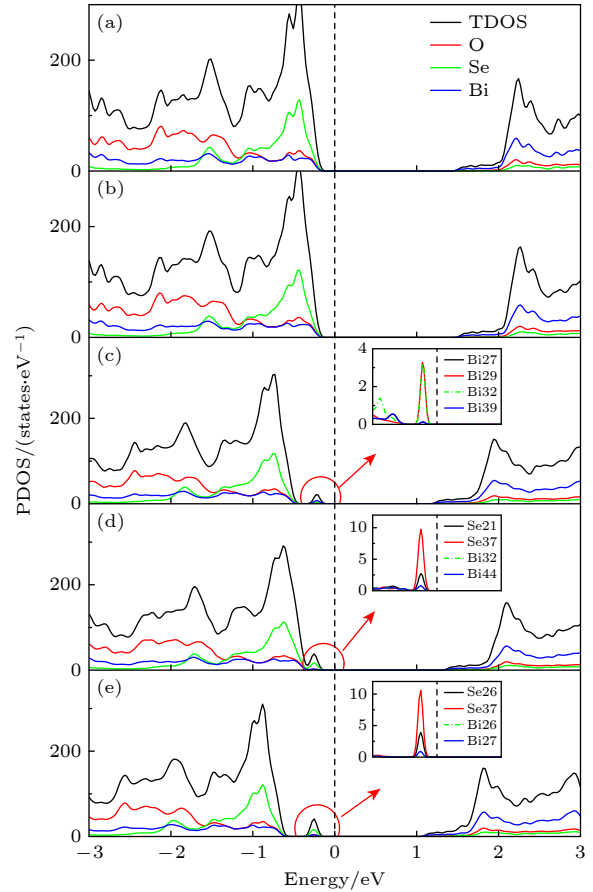


图 3 (a) $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 完整体系与含 (b) O_{Se} , (c) $\text{V}_{\text{O}'}$, (d) $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$, (e) $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 点缺陷体系总态密度和投影态密度图, 插图为杂质态部分原子投影态密度

Fig. 3. The TDOS and PDOS of (a) the perfect $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ and (b) O_{Se} , (c) $\text{V}_{\text{O}'}$, (d) $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$, (e) $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ doped systems, and the insets are the enlarge views of the impurity states.

3.3 本征点缺陷对单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 光电性质的影响

如图 5 所示, 基于完整和含点缺陷 O_{Se} , $\text{V}_{\text{O}'}$, $\text{Se}_{\text{Bi}'\text{-Bi}'\text{-Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 的单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 二维材料, 我们构建了双探头光电器件, 研究不同缺陷在不同光子能量线偏振光照射下对器件光电性能的影响. 器件由三部分组成: 左、右电极和中心区域, 左、右电极沿传输方向 z 延伸到 $\pm\infty$, x 方向上增大 $15 \text{ \AA}$ 的真空层. 中心区域被光照射, 包括中心散射区和缓冲层, 光电流沿 z 方向流动. 线偏振光沿 x 轴负

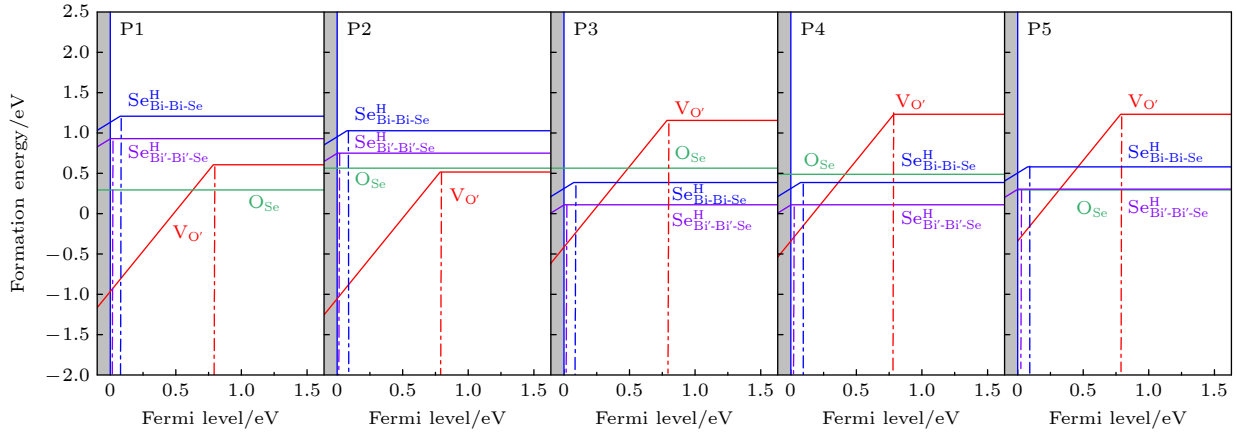


图4 不同化学势条件 (P1, P2, P3, P4, P5) 下, 点缺陷 O_{Se} , V_O , $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$ 和 $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ 的形成能随费米能级的变化 (将 VBM 处设置为零点, 线的斜率表示缺陷在该费米能级处的电荷态)

Fig. 4. Formation energies of point defects (O_{Se} , V_O , $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$ and $Se_{Bi-Bi-Se}^H$) in Bi_2O_2Se are as a function of the Fermi level under different chemical potential conditions (P1–P5). For all cases, the VBM are set for zero. The slope of the lines gives the charge state at the Fermi level.

方向垂直入射, 光照方向相对于 z 方向的偏振角度为 θ , 光子能量 E_{ph} ($E_{ph} = \hbar\omega$) 范围为 1.0–4.0 eV, 包括红外 (infrared, IR) 光子 ($E_{ph} \leq 1.63$ eV)、可见 (visible) 光子 (1.63 eV $< E_{ph} < 3.17$ eV) 和紫外 (ultraviolet, UV) 光子 ($E_{ph} \geq 3.17$ eV). 光电流的正负表示光电流的方向: 当光电流从电极流向中心区时为正值, 当光电流从中心区流向电极时为负值 [48,49]. 由于单层 $Z-Bi_2O_2Se$ 在 $G-X$ 和 $G-Y$ 两个方向的不对称性, 研究中分别搭建了输运方向平行 ($Z_{//}-Bi_2O_2Se$, 简称为 $Z_{//}$) 和垂直于拉链方向 ($Z_{\perp}-Bi_2O_2Se$, 简称为 $Z_{\perp}$) 的两种器件, 如图 5(a), (b) 所示, 研究其光电性能各向异性.

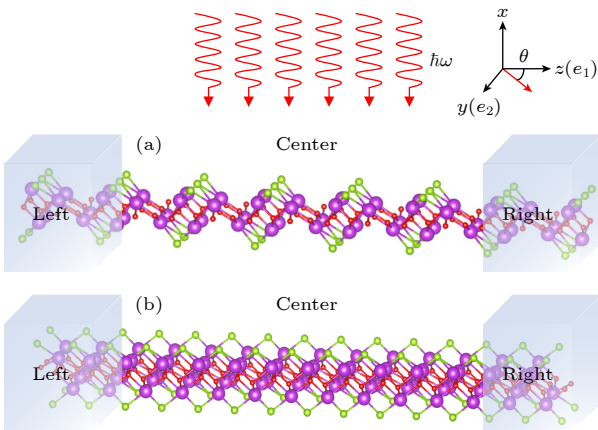


图5 线偏振光照射下 (a) 单层 $Z_{//}-Bi_2O_2Se$ 和 (b) 单层 $Z_{\perp}-Bi_2O_2Se$ 光电探测器结构示意图

Fig. 5. Schematic structures of (a) monolayer $Z_{//}-Bi_2O_2Se$ and (b) monolayer $Z_{\perp}-Bi_2O_2Se$ photodetectors under the linearly polarized light.

在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 时, $Z_{//}$ 和 $Z_{\perp}$ 完整材料和含点缺陷器件在不同光子能量线偏振光照射下产生的光电流如图 6 所示. 对于单层完整 $Z-Bi_2O_2Se$, 如图 6(a), (f) 所示, $Z_{//}$ -perfect 和 $Z_{\perp}$ -perfect 在光子能量位于红外光区时光电流近似为 0. 这主要是由体系的带隙导致的, 当光子能量小于带隙时, 不足以让 VBM 处的电子越过带隙到达 CBM 产生光电流. 随着光子能量的增大, 器件在可见光区和紫外光区产生光电流. 单层 $Z_{//}$ -perfect 在 $E_{ph} = 2.1$ eV 时达到可见光区峰值约为 $0.053 a_0^2/\text{photon}$ ($\theta = 0^\circ$), 在 $E_{ph} = 3.2$ eV 时达到紫外光区峰值约为 $0.262 a_0^2/\text{photon}$ ($\theta = 0^\circ$). 而对于单层 $Z_{\perp}$ -perfect, 可见光区和紫外光区的光电流峰值分别为 $-0.0002 a_0^2/\text{photon}$ ($E_{ph} = 2.9$ eV, $\theta = 90^\circ$) 和 $-0.0005 a_0^2/\text{photon}$ ($E_{ph} = 3.6$ eV, $\theta = 0^\circ$), 比 $Z_{//}$ -perfect 的光电流峰值小了两个数量级, $Z-Bi_2O_2Se$ 结构在平行和垂直于拉链方向表现出明显的各向异性, 根据文献 [50,51] 的研究, 这可能由于器件 $Z_{\perp}$ -perfect 在输运方向具有镜面对称导致更高对称性引起的.

点缺陷的引入降低了体系的对称性, 对于 V_O , $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$, $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ 缺陷, 体系带隙还出现不同程度减小. 个别掺杂后的 $Z_{//}$ 和 $Z_{\perp}$ 体系, 如 $Z_{//}-Se_{Bi-Bi-Se}^H$, $Z_{\perp}-V_O$, $Z_{\perp}-Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$ 和 $Z_{\perp}-Se_{Bi-Bi-Se}^H$, 如图 6(e), (h), (i), (j), 在红外光区域 $E_{ph} = 1.6$ eV 处分别产生 -0.083 ($\theta = 0^\circ$), -0.008 ($\theta = 0^\circ$), 0.178 ($\theta = 0^\circ$), 0.013 ($\theta = 0^\circ$) a_0^2/photon 的光电流. 在可见光区和紫外光区, 点缺陷体系的光电流明显

增大. 在 $Z_{//}$ 中, 如图 6(b)–(e) 所示, 含 O_{Se} , $V_{O'}$, $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$, $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ 和点缺陷的器件在可见光区光电流最大峰值分别为 $-5.748(\theta = 90^\circ)$, $5.285(\theta = 90^\circ)$, $-7.015(\theta = 90^\circ)$ 和 $-4.649(\theta = 90^\circ)$ a_0^2/photon , 是完整材料在可见光区最大峰值的约 125, 110, 150 和 100 倍; 在紫外区的光电流最大峰值分别为 $-9.401(\theta = 90^\circ)$, $20.187(\theta = 90^\circ)$, $-42.496(\theta = 0^\circ)$ 和 $-12.583(\theta = 90^\circ)$ a_0^2/photon , 约达到完整材料紫外光区最大峰值的 35, 77, 162 和 48 倍, 根据光学伽伐尼效应 [46,47], 此现象是点缺陷的引入使得单层结构对称性降低所导致的. 注意到在 $Z_{\perp}$ 中, 点缺陷降低体系对称性后, 光电流出现 10^3 数量级倍数的增长, 如图 6(g)–(j) 所示, 含 O_{Se} , $V_{O'}$, $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$ 和 $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ 点缺陷的器件在可见光区光电流最大峰值分别为 $6.246(\theta = 0^\circ)$, $-0.998(\theta = 90^\circ)$, $3.718(\theta = 0^\circ)$ 和 $3.096(\theta = 90^\circ)$ a_0^2/photon , 在紫外区的光电流最大峰值分别为 $1.195(\theta = 0^\circ)$, $0.645(\theta = 0^\circ)$, $5.499(\theta = 0^\circ)$ 和 $-4.028(\theta = 90^\circ)$

a_0^2/photon . 但是与 $Z_{//}$ 对比光电流偏小, 点缺陷掺杂后的 $Z\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 结构在平行和垂直于拉链方向也存在各向异性.

消光比 (extinction ratio, ER), 又称偏振灵敏度, 是衡量光电探测器性能的重要参数 [45,47], 定义为 $R_{ph}(\theta = 0^\circ)/R_{ph}(\theta = 90^\circ)$ 或 $R_{ph}(\theta = 90^\circ)/R_{ph}(\theta = 0^\circ)$, 其中 $R_{ph}(\theta = 0^\circ)$ 和 $R_{ph}(\theta = 90^\circ)$ 分别为偏振角度 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 的光电流. $Z_{//}$ 和 $Z_{\perp}$ 完整材料 ($Z_{//}\text{-perfect}$ 和 $Z_{\perp}\text{-perfect}$) 和含不同点缺陷器件在不同光子能量下的消光比如图 7 所示. 如图 7(a) 所示, $Z_{//}$ 的 ER 在 $E_{ph} = 1.8$ eV 时, $R_{ph}(\theta = 90^\circ)/R_{ph}(\theta = 0^\circ)$ 可以达到 55.18; 对于点缺陷掺杂后的 $Z_{//}\text{-O}_{Se}$, $Z_{//}\text{-V}_{O'}$, $Z_{//}\text{-Se}_{Bi'-Bi'-Se}^H$ 和 $Z_{//}\text{-Se}_{Bi-Bi-Se}^H$ 器件, 如图 7(b)–(e), 最大的 ER 分别在 $E_{ph} = 2.2$ eV ($R_{ph}(\theta = 0^\circ)/R_{ph}(\theta = 90^\circ) = 117.87$), $E_{ph} = 3.9$ eV ($R_{ph}(\theta = 90^\circ)/R_{ph}(\theta = 0^\circ) = 406.43$), $E_{ph} = 3.9$ eV ($R_{ph}(\theta = 90^\circ)/R_{ph}(\theta = 0^\circ) = 34.11$), $E_{ph} = 1.8$ eV ($R_{ph}(\theta = 0^\circ)/R_{ph}(\theta = 90^\circ) = 25.73$) 时达到最大, 与完整材料相比, $Z_{//}\text{-O}_{Se}$,

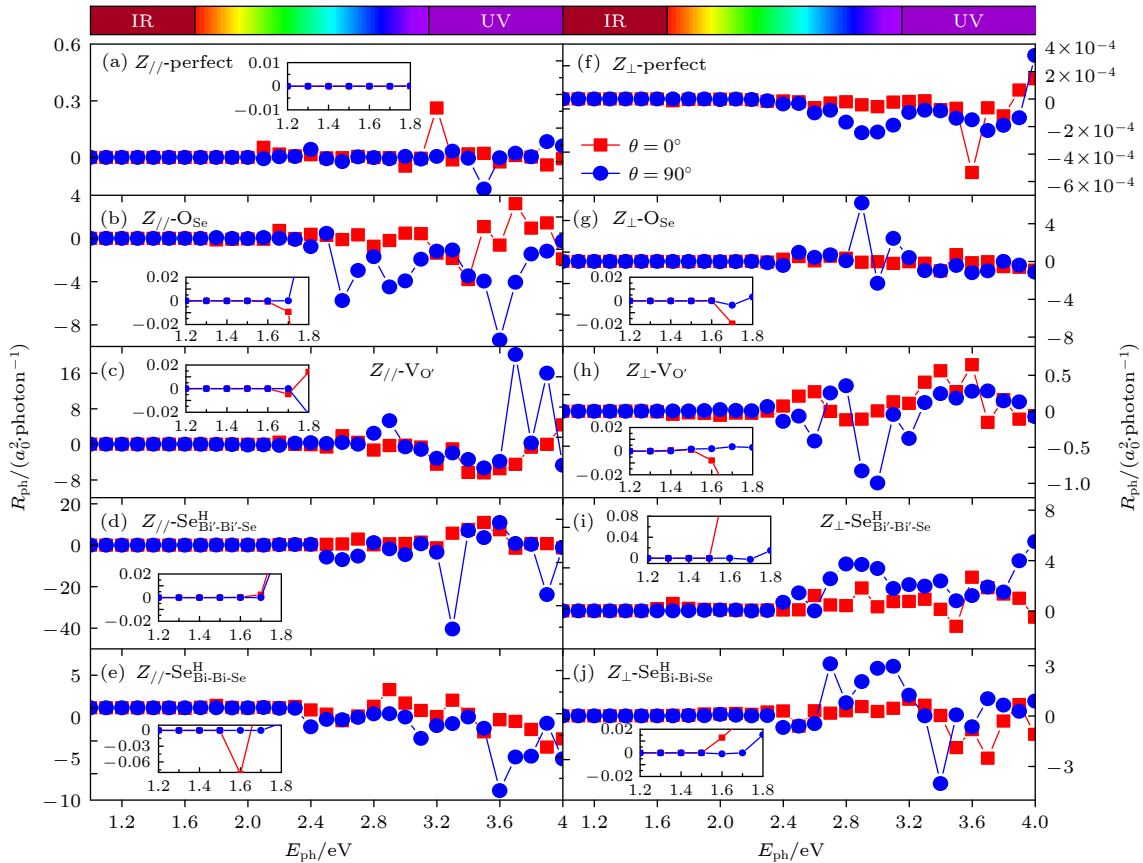


图 6 基于单层 $Z_{//}\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 和 $Z_{\perp}\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 完整结构和含点缺陷 O_{Se} , $V_{O'}$, $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$ 和 $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ 的器件在 $\theta = 0^\circ$ 和 $\theta = 90^\circ$ 线偏振光照射下的光电流 (插图为低光子能量区域放大图)

Fig. 6. Photocurrents functions of the devices based on perfect and O_{Se} , $V_{O'}$, $Se_{Bi'-Bi'-Se}^H$, $Se_{Bi-Bi-Se}^H$ doped monolayer $Z_{//}\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ and $Z_{\perp}\text{-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ under $\theta = 0^\circ$ and $\theta = 90^\circ$ linearly polarized light (the insets are the enlarged views of the low-photo-energy region).

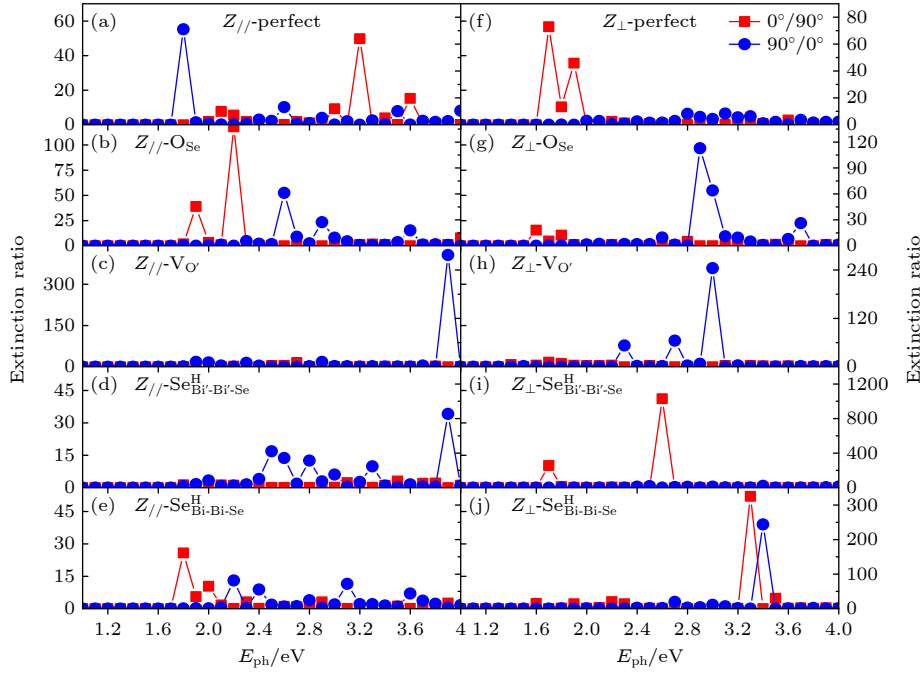


图 7 单层 $Z_{//}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 和 $Z_{\perp}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 完整结构和含点缺陷 OSe , VO' , $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 器件在不同光子能量下的消光比
Fig. 7. Extinction ratios of devices based on perfect and OSe , VO' , $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ and $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ doped monolayer $Z_{//}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ and $Z_{\perp}$ - $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ at different photon energies.

$Z_{//}$ - VO' 有所增大而 $Z_{//}$ - $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ 和 $Z_{//}$ - $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 有所降低. 而对于单层 $Z_{\perp}$ 点缺陷器件, 单层 $Z_{\perp}$ -perfect 在 $E_{\text{ph}} = 1.7 \text{ eV}$ 的 ER 为 $R_{\text{ph}}(\theta = 0^\circ)/R_{\text{ph}}(\theta = 90^\circ) = 72.91$, 超过了完整二维 WSe_2 光电纳米器件的最大消光比 (66.18)^[52]. 点缺陷掺杂后的 ER 最大值都出现不同程度的增大, 其中, $Z_{\perp}$ - OSe 和 $Z_{\perp}$ - VO' 掺杂后, 器件 ER 最大值分别在 $E_{\text{ph}} = 2.9 \text{ eV}$ 和 $E_{\text{ph}} = 3.0 \text{ eV}$ 处提升至 $R_{\text{ph}}(\theta = 90^\circ)/R_{\text{ph}}(\theta = 0^\circ) = 112.84$ 和 $R_{\text{ph}}(\theta = 90^\circ)/R_{\text{ph}}(\theta = 0^\circ) = 244.21$. $Z_{\perp}$ - $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 最大 ER 为 $R_{\text{ph}}(\theta = 0^\circ)/R_{\text{ph}}(\theta = 90^\circ) = 324.68$, 约为 $Z_{//}$ - $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 的 10 倍. $Z_{\perp}$ - $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ 的 ER 最为突出, 如图 7(i) 所示, 在 $E_{\text{ph}} = 2.6 \text{ eV}$ 时, $R_{\text{ph}}(\theta = 0^\circ)/R_{\text{ph}}(\theta = 90^\circ)$ 可以达到 1027.51. 这主要是由于 $\theta = 90^\circ$ 时, 其光电流过小 ($0.0012 a_0^2/\text{photon}$) 引起的, 消光比超过含 W 空位点缺陷的二维 WSe_2 光电纳米器件的最大消光比 (313.63)^[52]. 上述结果表明, 点缺陷对器件消光比的影响比较复杂, 同时取决于点缺陷类型及光子能量, 通过选择点缺陷在特定光子能量的照射可以有效提高器件的偏振灵敏度.

4 结 论

为了深入研究二维 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中的点缺陷及

其光电性质, 本文采用第一性原理计算和非平衡格林函数方法, 探究了在不同生长环境下, 单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 完整结构及空位、反位、吸附三类点缺陷形成的难易程度, 选取较容易形成结构, 研究了它们的电子性质及其对体系光电性能的影响. 结果表明, 在单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 中, OSe , VO' , $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ 和 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 结构较容易形成, 其中, VO' , $\text{Se}_{\text{Bi}'-\text{Bi}'-\text{Se}}^{\text{H}}$ 与 $\text{Se}_{\text{Bi-Bi-Se}}^{\text{H}}$ 属于深能级 n 型掺杂. 此外, 对不同方向的 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 基光电器件研究指出, 单层 $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ 在平行和垂直于拉链方向表现出明显的各向异性. 点缺陷的引入降低了体系的对称性, 极大地增大了器件可见光区和紫外光区的光电流. 同时, 点缺陷对器件消光比的影响同时取决于点缺陷类型及光子能量, 通过选择点缺陷在特定光子能量的照射可以有效地提高器件的偏振灵敏度.

感谢鸿之微科技公司提供的计算服务.

参考文献

- [1] Wu J X, Yuan H T, Meng M M, et al. 2017 *Nature Nanotech.* **12** 530
- [2] Fu H X, Wu J X, Peng H L, Yan B H 2018 *Phys. Rev. B* **95** 241203
- [3] Wang C, Ding G Q, Wu X M, Wei S S, Gao G Y 2018 *New J. Phys.* **20** 123014
- [4] Jiang H T, Xu X, Fan C, Dai B B, Qi Z D, Jiang S, Cai M Q, Zhang Q L 2022 *Chin. Phys. B* **31** 048102

- [5] Li J, Wang Z X, Wen Y, Chu J, Yin L, Cheng R Q, Lei L, He P, Jiang C, Feng L P, He J 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1706437
- [6] Tong T, Chen Y F, Qin S C, et al. 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1905806
- [7] Liu B, Zhou H 2021 *Chin. Phys. B* **30** 106803
- [8] Ding X, Li M L, Chen P, et al. 2022 *Matter* **5** 4274
- [9] Tippireddy S, Prem Kumar D S, Das S, Mallik R C 2021 *ACS Appl. Energy Mater.* **4** 2022
- [10] Wu J X, Tan C W, Tan Z J, Liu Y J, Yin J B, Dang W H, Wang M Z, Peng H L 2017 *Nano. Lett.* **17** 3021
- [11] Liang Y, Chen Y J, Sun Y W, et al. 2019 *Adv. Mater.* **31** 1901964
- [12] Wu J X, Qiu C G, Fu H X, et al. 2019 *Nano. Lett.* **19** 197
- [13] Song Y K, Li Z J, Li H, et al. 2020 *Nanotechnology* **31** 165704
- [14] Wang H, Zhang Z K, Luo H J, Zhang S Q, Pan W W, Liu J L, Ren Y L, Lei W 2024 *Adv. Optical Mater.* **12** 2401404
- [15] Chen G X, Wu J, Wang B, Li J, Qi X 2020 *Appl. Phys. A* **126** 579
- [16] Chen G X, Zhou Y, Zhang G B, Li J, Qi X 2021 *Ceram. Int.* **47** 25255
- [17] Li D Y, Han X, Xu G Y, Liu X, Zhao X J, Li G W, Hao H Y, Dong J J, Liu H, Xing J 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 248502 (in Chinese) [李丹阳, 韩旭, 徐光远, 刘筱, 赵杲钧, 李庚伟, 郝会颖, 董敬敬, 刘昊, 邢杰 2020 *物理学报* **69** 248502]
- [18] Khan U, Luo Y T, Tang L, Teng C J, Liu J M, Liu B L, Cheng H M 2019 *Adv. Funct. Mater.* **29** 1807979
- [19] Wang N, Li M L, Xiao H Y, Gong H F, Liu Z J, Zu X T, Qiao L 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 15097
- [20] Tang H, Shi B W, Wang Y Y, Yang C, Liu S Q, Li Y, Quhe R G, Lu J 2021 *Phys. Rev. Appl.* **15** 064037
- [21] Pang Z Q, Li T 2021 *J. Mech. Phys. Solids* **157** 104626
- [22] Li J Q, Cheng C, Duan M Y 2023 *Appl. Surf. Sci.* **618** 156541
- [23] Wei Q L, Li R P, Lin C Q, Han A, Nie A M, Li Y R, Li L J, Cheng Y C, Huang W 2019 *ACS Nano*. **13** 13439
- [24] Ge Z C, Zhao W, Yuan S F, Gao Z X, Hao C L, Ma H, Ren H, Guo W Y 2023 *Appl. Surf. Sci.* **611** 155528
- [25] Lu S C, Li Y L, Zhao X 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 19167
- [26] Hossain M T, Jena T, Debnath S, Giri P K 2023 *J. Mater. Chem. C* **11** 6670
- [27] Li H L, Xu X T, Zhang Y, Gillen R, Shi L P, Robertson J 2018 *Sci. Rep.* **8** 10920
- [28] Wei Q L, Lin C Q, Li Y F, Zhang X Y, Zhang Q Y, Shen Q, Cheng Y C, Huang W 2018 *J. Appl. Phys.* **124** 055701
- [29] Wu Z, Wang Y, Liu G, Yang X, Wei T, Zhang H, Zhou J, Zhu J 2021 *Mater. Today* **21** 100810
- [30] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [31] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [32] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [33] Kresse G, Joubert D 1999 *Phys. Rev. B* **59** 1758
- [34] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [35] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van de Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [36] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [37] Freysoldt C, Neugebauer J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205425
- [38] Freysoldt C, Neugebauer J, Van de Walle C G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016402
- [39] Xue L, Sun L Z, Hao G L, Zhou P, He C Y, Huang Z Y, Zhong J X 2014 *RSC Adv.* **4** 10499
- [40] Huang M L, Zheng Z N, Dai Z X, Guo X J, Wang S S, Jiang L L, Wei J C, Chen S Y 2022 *J. Semicond.* **43** 042101
- [41] Fu Z T, Yan P L, Li J, Zhang S F, He C Y, Ouyang T, Zhang C X, Tang C, Zhong J X 2022 *Nanoscale* **14** 11316
- [42] Taylor J, Guo H, Wang J 2001 *Phys. Rev. B* **63** 245407
- [43] Zhang L, Gong K, Chen J Z, Liu L, Zhu Y, Xiao D, Guo H 2014 *Phys. Rev. B* **90** 195428
- [44] Chen J Z, Hu Y B, Guo H 2012 *Phys. Rev. B* **85** 155441
- [45] Chu F H, Chen M Y, Wang Y, Xie Y Q, Liu B Y, Yang Y H, An X T, Zhang Y Z 2018 *J. Mater. Chem. C* **6** 2509
- [46] Xie Y Q, Zhang L, Zhu Y, Liu L, Guo H 2015 *Nanotechnology* **26** 455202
- [47] Xu Z H, Luo B, Chen M Y, Xie W Z, Hu Y B, Xiao X B 2021 *Appl. Surf. Sci.* **548** 148751
- [48] Belinicher V I 1978 *Phys. Lett. A* **66** 213
- [49] Zhang L W, Yang Y Q, Chen J, Zhang L 2023 *Front. Phys.* **18** 62301
- [50] Luo Y Z, Xie Y Q, Zhao J, Hu Y B, Ye X, Ke S H 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 054004
- [51] Zhao J, Hu Y B, Xie Y Q, Zhang L, Wang Y 2020 *Phys. Rev. Appl.* **14** 064003
- [52] Sun X X, Yin S Q, Wei D, Li Y, Ma Y Q, Dai X Q 2023 *Appl. Surf. Sci.* **610** 155401

Intrinsic point defects and optoelectronic properties in monolayer Z-Bi₂O₂Se*

ZHENG Shijiao YANG Wenyue YANG Zhi XU Lichun

FENG Lin CHEN Bo XUE Lin†

(College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

(Received 9 December 2024; revised manuscript received 13 March 2025)

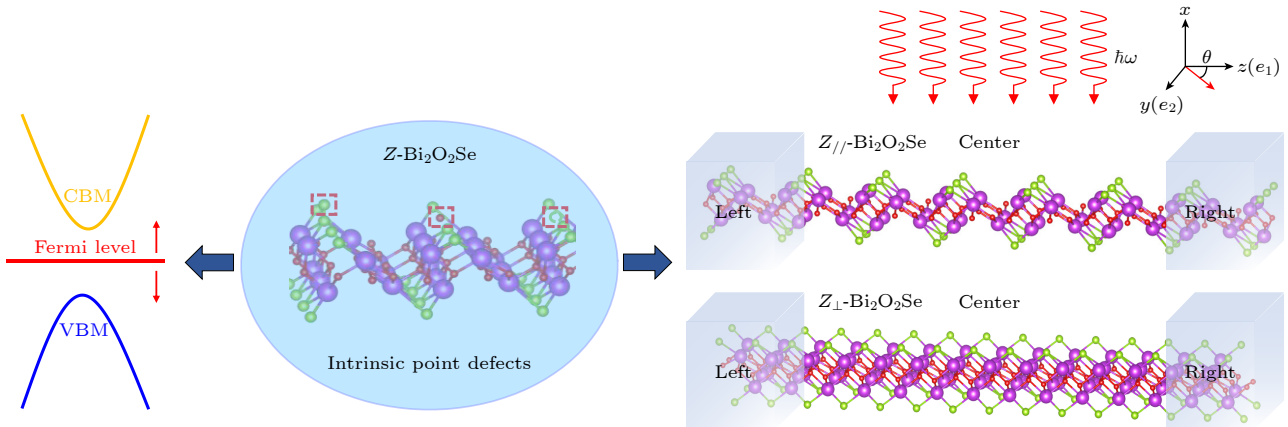
Abstract

The novel layered semiconductor material bismuth oxyselenide (Bi₂O₂Se) exhibits exceptional properties such as thickness-dependent bandgap, superior electron mobility, compatibility with various materials, and

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62104168) and the Natural Science Foundation of Shanxi Province, China (Grant Nos. 20210302123201, 202303021211027, 202303021211028).

† Corresponding author. E-mail: xuelin@tyut.edu.cn

stability under ambient conditions. The zipper-type two-dimensional $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ ($\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$) is a newly proposed structure based on theoretical studies of material surface dissociation mechanisms. However, current understanding of this structure still mainly focuses on fundamental investigations of electronic properties such as band structures. Intrinsic point defects, which are inevitable during material synthesis and operational environments, significantly influence the physical characteristics of materials and ultimately dictate device performance. In this work, we conduct an in-depth exploration of intrinsic point defects in the material. Using first-principles calculations based on density functional theory (DFT) and non-equilibrium Green's function (NEGF) methods, we systematically investigate the structural, electronic, and optoelectronic properties of vacancies, antisites, and adatom point defects in $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$. First, the formation energy calculations under different growth conditions reveal that o'vacancy, Se replaced by O, Se adsorption on "Bi'-Bi'-Se" and "Bi-Bi-Se" hollow sites are relatively easy to form. The density of states (DOS) and formation energy shows that o'vacancy, Se adsorption on "Bi'-Bi'-Se" and "Bi-Bi-Se" hollow sites tend to lose electrons and become positively charged. Their donor levels are located at 0.78 eV, 0.01 eV, and 0.07 eV above the valence band maximum (VBM), but well below the conduction band minimum (CBM), indicating deep-level n-type doping characteristics. Furthermore, devices based on monolayer $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$ along the parallel ($\text{Z}_{//}$) direction and perpendicular ($\text{Z}_{\perp}$) direction of the "zipper" structure are constructed to investigate the influence of intrinsic point defects on optoelectronic performance. The results show that for pristine materials, the photocurrent of $\text{Z}_{\perp}$ -perfect in the visible and ultraviolet regions is two orders of magnitude smaller than that of $\text{Z}_{//}$ -perfect, demonstrating significant anisotropy. The introduction of point defects reduces system's symmetry, leading to a remarkable enhancement of photocurrent in both devices in these spectral regions. Notably, in the $\text{Z}_{\perp}$ direction, the point defects induce the photocurrent to increase by three orders of magnitude. However, the photocurrent remains relatively small compared with that in $\text{Z}_{//}$ direction, indicating persistent anisotropy. The influence of point defects on the extinction ratio depends on both defect types and photon energy. By selecting specific point defects under irradiation at targeted photon energy, the polarization sensitivity of devices can be effectively improved. These findings provide theoretical guidance for deepening the understanding of the electronic structure and optoelectronic properties of two-dimensional $\text{Z-Bi}_2\text{O}_2\text{Se}$.



Keywords: first-principles calculation, non-equilibrium green's function, point defects, electronic and photoelectric properties

PACS: 63.20.dk, 61.72.J-, 68.65.-k, 78.56.-a

DOI: [10.7498/aps.74.20241701](https://doi.org/10.7498/aps.74.20241701)

CSTR: [32037.14.aps.74.20241701](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20241701)



单层Z-Bi₂O₂Se本征点缺陷及光电性能

郑世姣 杨文跃 杨致 徐利春 冯琳 陈波 薛林

Intrinsic point defects and optoelectronic properties in monolayer Z-Bi₂O₂Se

ZHENG Shijiao YANG Wenyue YANG Zhi XU Lichun FENG Lin CHEN Bo XUE Lin

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 74, 126301 (2025) DOI: 10.7498/aps.74.20241701

CSTR: 32037.14.aps.74.20241701

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.74.20241701>

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

InP中点缺陷迁移机制的第一性原理计算

First-principles calculations of point defect migration mechanisms in InP

物理学报. 2024, 73(18): 183101 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240754>

一维线性非共轭石墨烯基(CH₂)_n分子链的电子输运

Electron transport of one-dimensional non-conjugated (CH₂)_n molecule chain coupling to graphene electrode

物理学报. 2021, 70(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20200953>

MoSi₂N₄的本征点缺陷以及掺杂特性的第一性原理计算

First-principles calculation of intrinsic point defects and doping performance of MoSi₂N₄

物理学报. 2024, 73(8): 086801 <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231931>

第一性原理研究单层Ge₂X₄S₂ (X = P, As)的热电性能

First-principles study of thermoelectric performance of monolayer Ge₂X₄S₂ (X = P, As)

物理学报. 2023, 72(7): 077201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222244>

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>

外加电磁场下周期性体系的第一性原理计算方法

First-principles calculation method for periodic system under external electromagnetic field

物理学报. 2023, 72(23): 237102 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231313>