

MoSi₂N₄ 的本征点缺陷以及掺杂特性的第一性原理计算*

徐思源^{1) #} 张召富^{2) #} 王俊¹⁾ 刘雪飞^{3) †} 郭宇锋^{1) ‡}

1) (武汉大学电气与自动化学院, 武汉 430072)

2) (武汉大学工业研究院, 武汉 430072)

3) (贵州师范大学物理与电子科学学院, 贵阳 550025)

(2023 年 12 月 8 日收到; 2024 年 2 月 1 日收到修改稿)

新兴二维材料 MoSi₂N₄ 因其卓越的半导体性能, 包括出色的环境稳定性和高载流子迁移率而受到相当多的关注. 然而, 半导体中的本征缺陷往往不可避免并且会显著影响器件性能. 本文使用密度泛函理论计算并分析了 MoSi₂N₄ 中本征点缺陷的性质及其产生的影响. 首先确认了该材料物理性质与目前实验数据的一致性, 之后通过计算 12 种本征缺陷的形成能, 发现钼替硅型反位缺陷 (Mo_{Si}) 在所有本征缺陷中占主导地位. 在整体电荷保持中性的约束条件下, 通过自洽费米能级计算, 本文发现仅仅引入本征缺陷的 MoSi₂N₄ 会表现出本征特征, 这体现了其作为半导体器件材料的潜力, 然而该本征性质与在生长过程中观察到的二维 MoSi₂N₄ 的 p 型特征相矛盾. 而在后来的缺陷浓度计算中, 发现对于 MoSi₂N₄ 用适当的杂质进行掺杂, 可以实现 n 型和 p 型半导体特征, 且本征缺陷的补偿效应很弱. 这表明在生长过程中 MoSi₂N₄ 的 p 型特征可能是由于非平衡生长条件下引入的杂质或硅空位缺陷造成的. 本工作不仅展示了 MoSi₂N₄ 在半导体器件应用上的潜力, 还为未来该材料缺陷机理的研究提供了数据支撑.

关键词: 密度泛函理论, 本征缺陷, 带电缺陷校正, 二维材料

PACS: 68.55.Ln, 71.18.+y, 73.20.Hb, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.73.20231931

1 引言

最近, Hong 等^[1] 成功合成了一种新型的二维 (2 dimension, 2D) 材料 MoSi₂N₄. 该材料以 MoS₂ 为基础, 可以视作 MoN₂ 层夹在两个 Si-N 双层之间 (见图 1). 不同的是, 2D MoSi₂N₄ 的迁移率是 MoN₂ 的 4—6 倍, 这意味着其是一种很有潜力的半导体材料^[2]. 实际上, 基于 MoSi₂N₄ 的 10 nm 栅长晶体管在该材料问世后不久就被设计出, 科研人

员开展了相关研究^[3,4]. 此外, Liu 等^[5] 还报道了在类似结构的化合物 CrSi₂N₄ 中发生的谷自旋劈裂现象, 以及该材料作为二维谷电子器件材料的潜在应用. 同时, 大量研究也验证了 MoSi₂N₄ 作为电催化剂和气体传感器的优越性^[6-8].

尽管 MoSi₂N₄ 有如此多出色的性质和应用潜力, 关于其本征缺陷性质的研究和深入讨论仍然很少, 而该性质会很大程度影响器件的功能性能^[6,8-10]. 从理论角度来看, 一些作者讨论了该材料空位缺陷等性质, 但具体的缺陷类型及其形成机理并未解释

* 国家自然科学基金 (批准号: 62174122) 和贵州省高等学校功能材料与器件创新团队 (批准号: 黔教技 [2023]058) 资助的课题.

同等贡献作者.

† 通信作者. E-mail: 201307129@gznu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: yguo@whu.edu.cn

清楚^[10]. Ma 等^[11]研究了在不同化学势下的本征缺陷, 但没有讨论带电缺陷. 而且, 如文献^[1]所报道的, 2D MoSi₂N₄ 会呈现出 p 型导电性, 但其并未讨论 p 型导电性的起源.

本文使用密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 来研究 2D MoSi₂N₄ 材料中的 12 种本征点缺陷^[12,13], 考虑到自旋-轨道耦合 (spin orbital coupling, SOC) 会影响费米能级附近的带^[14], 本文首先在电子性质计算过程中加入了 SOC 校正进行测试, 在计算之初, 检验了杂化泛函中的参数以确保能再现 MoSi₂N₄ 的带隙和其他参数结果, 保证计算的准确性. 接下来, 探讨了实现 MoSi₂N₄ 生长的各元素化学势的可行区域, 并讨论了 12 种可能出现在 MoSi₂N₄ 中的本征点缺陷. 由于在生长过程中最常应用的是通过调节气体元素化学势来实现对材料生长的操控, 故仅仅讨论了该体系在不同氮浓度下的缺陷表现. 值得一提的是, 对于二维材料中的带电缺陷, 由于计算模型在 z 方向上为真空, 在校正静电势和镜像电荷相互作用的时候必须非常谨慎^[15,16]. 本文应用 FN (Freysoldt-Neugebauer) 二维校正方法, 以获得更准确的缺陷形成能. 此外, 还采用了 Kosma 等^[17]提出的特殊真空层模型来验证计算的结果. 计算结果显示, 在本研究考虑的本征点缺陷情况下, MoSi₂N₄ 在热力学平衡约束条件下会展现本征导电特性. 基于以上的研究, 本文还讨论了这 12 种本征缺陷产生的影响以及这些缺陷的浓度随着生长温度的变化情况, 并且通过在自洽费米能级约束条件下引入固定浓度的掺杂, 进一步研究了该材料由本征缺陷所带来的施主或受主补偿行为. 通过计算结果发现 n 型和 p 型可以很容易被掺杂入 MoSi₂N₄ 中, 这也意味着在 MoSi₂N₄ 制备过程中引入的缺陷不会激发自补偿效应. 同时, 所有 p 型本征缺陷中, 硅空位 (vacancy Si, V_{Si}) 最容易生成, 这说明硅空位缺陷或者 p 型杂质缺陷可能是实验制备过程中 MoSi₂N₄ 的 p 型特征来源. 值得注意的是, V_{Si} 缺陷的形成能较高, 这也意味着该类型缺陷仅仅只能在非平衡条件下生长, 但是这并不妨碍这类缺陷在猝灭过程后发挥作用, 具体的细节将会在第 3 节详细讨论. 综上, 本工作提供了关于 MoSi₂N₄ 的详实计算. 这些基于 DFT 理论计算结果的具体分析可以帮助更好地理解 MoSi₂N₄ 点缺陷的物理本质.

2 计算方法和模型

本文的计算采用了 VASP (Vienna *ab-initio* simulation package) 代码中的投影缀加波方法 (projected augmented wave, PAW)^[18,19], 结合 HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) 杂化泛函^[20], 探索 MoSi₂N₄ 的本征缺陷性质, 计算过程中也考虑了 SOC 相互作用的影响. 杂化泛函中精确交换的比例 α 保持在 0.25, 来保证 HSE 方法计算得到的结果与实验结果相符. 对于原胞计算, 平面波的截断能量设置为 520 eV, 布里渊区的插值 k 点网格密度为 $5 \times 5 \times 1$. 总能量的收敛条件设为 10^{-4} eV.

本文在不同超原胞尺寸进行缺陷形成能的计算测试, 各种超原胞尺寸分别为 $4 \times 4 \times 1$, $6 \times 6 \times 1$ 和 $8 \times 8 \times 1$. 对于尺寸为 $4 \times 4 \times 1$ 的超原胞, 取真空层为 14 Å (和原胞相同), 随着 x - y 方向的超胞尺度增大, 真空厚度也会相应增大. 这种对超胞进行均匀缩放计算缺陷形成能的方法在之前的研究^[21]中已被证明能帮助能量有效收敛. 带电缺陷在二维结构中的形成能的定义如下^[22]:

$$E_f(X^q) = E_{\text{tot}}(X^q) - E_{\text{tot}}(\text{bulk}) - \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} + E_F) + E_C, \quad (1)$$

式中, $E_{\text{tot}}(X^q)$ 是带电荷为 q 缺陷类型为 X 的超原胞的总能量, $E_{\text{tot}}(\text{bulk})$ 是完好超原胞的总能量, E_{VBM} 是完好超原胞体系价带能量最大值 (VBM), E_F 是费米能级相对 VBM 的能量, E_C 是通过 FN 方法参与校正的能量, 之前的研究已经证明这种方法具有很高的准确性^[22-25]. n_i 代表元素 i 相对于无缺陷情况增加 ($n_i > 0$) 或移除 ($n_i < 0$) 的数量. μ_i 表示元素 i 的化学势, 本文将元素 i 的基本能量设为标准能量, 即 $\mu_i = E_i + \Delta\mu_i$. 在热力学平衡过程中, 环境条件变化时能量 $\Delta\mu_i$ 会发生改变.

根据缺陷形成能和相应结构中计算的态密度 (density of states, DOS), 本文采用 SC-FERMI 代码进一步确定缺陷浓度^[26]. 同时, 通过该代码可以在中性电荷条件的限制下获得自洽的费米能级. 除此之外, 还固定了某些缺陷的浓度以分析系统中其他缺陷的补偿效应. 考虑到计算资源的限制, 本文未讨论温度对带隙或缺陷形成能的影响, 基于文献^[27]的经验, 这不会明显影响到最终的结论.

3 结果分析与讨论

3.1 原胞性质

MoSi₂N₄ 的各种缺陷结构如图 1(a) 所示, 由于反位和空位缺陷在二维材料生长中更易形成, 本文中仅考虑这两种类型本征缺陷. 考虑到不同的氮原子位置 (分别记为 N1, N2), 本征缺陷共有 12 种, 即硅空位 (V_{Si})、钼空位 (V_{Mo})、N1 空位 (V_{N1})、N2 空位 (V_{N2})、硅替钼缺陷 (Si_{Mo})、钼替硅缺陷 (Mo_{Si})、硅替 N1 缺陷 (Si_{N1})、硅替 N2 缺陷 (Si_{N2})、氮替硅缺陷 (N_{Si})、钼替 N1 缺陷 (Mo_{N1})、钼替 N2 缺陷 (Mo_{N2})、氮替钼缺陷 (N_{Mo}), 其中不同位置的氮原子标注见图 1. MoSi₂N₄ 原胞的相关计算结果列于表 1 中, 所有参数的计算结果与文献 [1, 28] 基本一致, 证明了本文计算结果的可靠性. *z* 方向的真空厚度设为 14 Å, 以消除相邻层间相互作用. HSE 方法计算的带隙约为 2.17 eV, 该值高于部分文献

报道实验值 (1.99 eV), 同时低于另外部分文献报道实验值 (2.34 eV)^[1,29], 考虑到实验值误差的存在, 可认为计算的带隙足够准确, 而用 PBE 方法计算的带隙 (1.61 eV) 与其他工作计算结果^[30] 完全一致. 价带最大值 (VBM) 和导带最小值 (CBM) 分别出现在 Γ 点和 *K* 点, 验证了其间接带隙特性. 由于 MoSi₂N₄ 结构的非对称性, MoSi₂N₄ 中存在的 SOC 效应也在计算中被考虑到. 计算结果显示 SOC 效应会导致 VBM 分裂, 但能量很小 (0.16 eV), 不会对最终结果产生大的影响, 这也与文献 [30] 中的结果一致 (详细结果见补充材料加 SOC 的能带图 S1 (online)), 因此, 接下来的讨论将忽略 SOC 效应. 同时本文也计算了 MoSi₂N₄ 的声子谱 (见补充材料图 S2 (online)), 验证了实验文献中报道的该材料的稳定性. 由图 1(d) bader 电子转移示意图, 可以看出电子主要由 Mo, Si 原子转移到 N 原子上 (带负电).

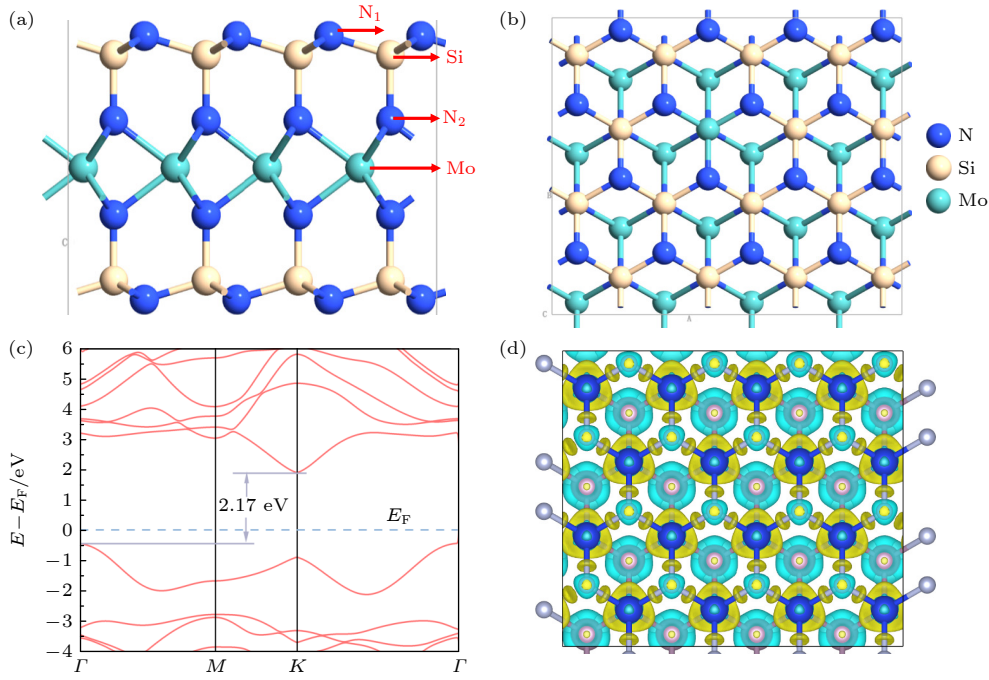


图 1 MoSi₂N₄ 超胞 (a) 侧视图; (b) 俯视图; (c) 能带; (d) 电子转移示意图

Fig. 1. The MoSi₂N₄ supercell: (a) Side view; (b) top view; (c) band structure; (d) bader charge transfer graph.

表 1 由 VASP 计算所得 MoSi₂N₄ 相应的参数, 包括沿着 *x*, *y*, *z* 方向的晶格参数 *a*, *b*, *c* 及两种不同的 Si—N 键 *d*₁₂, *d*₃ 的键长 (Å); 带隙 *E*_g 及自旋轨道耦合分离能 ΔQ_{12} (eV)

Table 1. The related parameters of MoSi₂N₄ calculated by VASP, including the lattice parameters along *x*, *y*, *z* direction *a*, *b*, *c* and two different Si—N bond lengths *d*₁₂, *d*₃ (Å); the bandgap *E*_g and the spin-orbit split-off energy ΔQ_{12} (eV).

	<i>a</i> , <i>b</i> /Å	<i>d</i> _{1,2} /Å	<i>d</i> ₃ /Å	<i>c</i> /Å	$\Delta Q_{1,2}$ /eV	<i>E</i> _g /eV	VBM/CBM
Calculation	2.90	1.75	2.08	20.01	0.163	2.17	Γ / <i>K</i>
Ref. [30]	2.909	—	—	20.00	0.172	2.298	Γ / <i>K</i>

3.2 各组元化学势的讨论

根据晶体生长理论,晶体的生长受到原子化学势 μ 的控制, MoSi_2N_4 的制备也需要仔细控制各元素化学势 μ_{Mo} , μ_{Si} , μ_{N} . 通常,增大相应元素的浓度会提升该元素化学势^[31,32]. 为了简化方程和计算,本文将氮气气体和其他元素单质的基本能量设为零^[33]. 据此,可以得出以下方程:

$$\mu_{\text{Mo}} < 0, \mu_{\text{Si}} < 0, \mu_{\text{N}} < 0.$$

这是由于正的元素化学势对应相应元素单质的生成,因此所有的竞争相的化学势都需要是负值. 另一方面,除了 Mo, Si, N 这些简单单质外, MoSi_2N_4 在生长过程中还将与其他二元化合物竞争. 因此,本文选择了 6 种竞争性二元化合物,根据下列公式确定 MoSi_2N_4 的可行势区域:

$$3\mu_{\text{Si}} + 4\mu_{\text{N}} < \Delta H(\text{Si}_3\text{N}_4) = -8.63 \text{ eV}, \quad (2)$$

$$\mu_{\text{Mo}} + \mu_{\text{N}} < \Delta H(\text{MoN}) = -0.81 \text{ eV}, \quad (3)$$

$$\mu_{\text{Si}} + 3\mu_{\text{Mo}} < \Delta H(\text{SiMo}_3) = -5.66 \text{ eV}, \quad (4)$$

$$15\mu_{\text{Mo}} + 16\mu_{\text{N}} < \Delta H(\text{Mo}_{15}\text{N}_{16}) = -11.99 \text{ eV}, \quad (5)$$

$$3\mu_{\text{Si}} + 5\mu_{\text{Mo}} < \Delta H(\text{Si}_3\text{Mo}_5) = -5.82 \text{ eV}, \quad (6)$$

其中, $\Delta H(\text{Si}_3\text{N}_4)$ 是化合物 Si_3N_4 的形成焓,同理其他化合物形成焓也类似表达,完整的计算过程见补充材料表 S1(online). 所有的形成焓都基于 HSE 泛函计算得到. 最后考虑到 MoSi_2N_4 热平衡环境下的生长条件:

$$\mu_{\text{Mo}} + 2\mu_{\text{Si}} + 4\mu_{\text{N}} = \Delta H(\text{MoSi}_2\text{N}_4).$$

通过上述限制以及化学平衡条件,可以绘制出能保证 MoSi_2N_4 顺利合成的化学势区域(如图 2 灰色区域所示). 在化学势图中,贫氮和富氮的边界被标出. 由于在制备过程中气体环境更容易被调

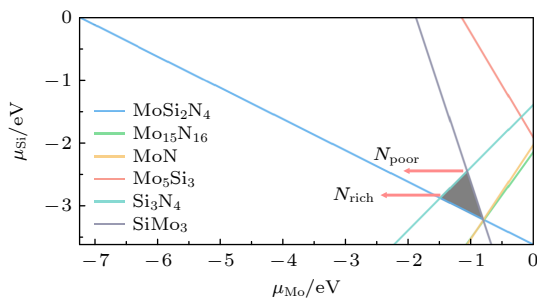


图 2 MoSi_2N_4 的相图

Fig. 2. The phase graph of MoSi_2N_4 .

控,一般采用改变气体浓度方法来控制生长过程,尤其是氮气浓度,因为这样非常容易保证生长过程中的纯度和安全性. 故而之后的计算和讨论也主要基于贫氮和富氮两种极端条件.

3.3 MoSi_2N_4 中的本征缺陷

在 (1) 式中,除了校正能量 E_c 以外的所有项都可以通过 DFT 方法直接计算得到. 然而,准确计算 E_c 在二维材料体系中是一个十分棘手的难题^[34,35]. 获得带电缺陷系统中矫正能量的常规方法是引入与缺陷自身带电相反的背景电荷,这也被称为凝胶模型(jellium model),并且已经在许多计算场景上被证明是有效的^[36]. 然而,这种方法对于二维材料体系并不适用,因为二维材料的超原胞模型中存在真空,在这种情况下,背景电荷不真实的分布在真空中从而 z 方向的缺陷及其周期性镜像之间长程库仑相互作用的屏蔽效应被极大地削弱,故而会导致计算不收敛^[37]. 在过去几年里,研究者们已经开发了各种方法来解决这个问题^[17,22,37-39]. 考虑到 FN 方法已经被如此多的研究重复使用并验证过^[23-25,40,41],本文主要采用 FN 方法来获得校正能量.

同时一般认为,不使用任何经验参数直接按照尺寸无限扩胞计算得到的结果是最准确的,但根据 Kosma 等^[42] 计算经验,这种方法通常也是最耗时的. 在文献^[42] 中,作者首次提出了“特殊真空尺寸”(special vacuum size, SVS)方法来计算形成能,他们的计算结果表明低维材料的形成能会随着真空厚度的增大而变化. 因此,存在一个真空尺寸,即 SVS,可以保证没有任何修正的算出确切的形成能,这也使人们能够更快地从外推模型确定正确的形成能^[21]. 因此,为了确保本工作计算的准确性,本文进一步采用 SVS 方法来验证 FN 方法的结果.

首先,本文使用一个小的超原胞来计算所有种类的缺陷的形成能,并通过调整真空厚度将其与基于 FN 修正的结果进行比较,以确定特殊真空层的厚度(见图 S3(online)). 对于 4×4 超胞,计算得到的 SVS 是 13 \AA ,通过相同比例缩放,可以获得其他超胞的 SVS. V_{Mo} 缺陷的 FN 校正方法和 SVS 校正方法的结果比较如图 3 所示,其余种类缺陷的能量见补充材料表 S2(online). 正如 SVS 方法的预期,当晶格尺度足够大时,从 SVS 方法外推的结果与 FN 方法较为一致(外推的虚线与最大尺度

的 FN 校正数据吻合较好). 其中 q 电荷处误差稍大, 这是由于外推方法依赖于拟合函数的选择, FN 方法本身也存在一定偏差. 但是从总的情况看, 90% 以上的缺陷数据都能吻合较好 (见表 S2 (online)), 这验证了 FN 方法的有效性和本文最终结论的可靠性. 值得注意的是, Kosma 建议的拟合方程是一个高阶方程, 但在大多数情况下, 包括 MoSi_2N_4 的体系在内, 线性外推不会带来大的偏差, 具体比较可以在补充材料的图 S5 (online) 中看到. 鉴于此, 本文将只应用线性模型. 通过 FN 方法获得的修正能量的过程见补充材料图 S4(online).

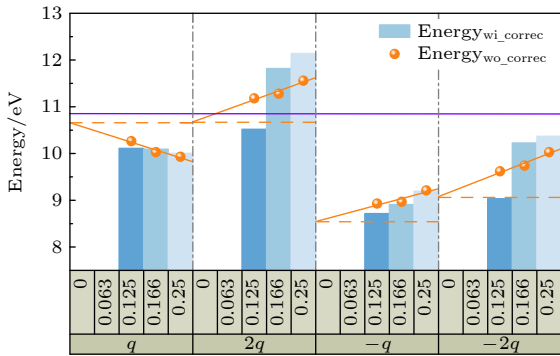


图 3 富氮条件下不同带电 (分别标记为 $q, 2q, -q, -2q$) V_{Mo} 形成能随晶胞扩大倍数 (以扩大倍数倒数 $1/\alpha$ 的形式呈现, $\alpha = 4, 6, 8$) 变化而改变的示意图, 蓝色柱状图表示 FN 校正之后的数据, 橘黄色点表示未加 FN 校正的原始数据点, 而橙色线段表示外推线性方程, 橙色虚线表示使用 SVS 方法合理外推之后的准确值, 紫线为中性缺陷能量

Fig. 3. The Formation energies of different charge states (denote as $q, 2q, -q, -2q$, respectively) in N-rich condition as a function of the expansion multiple of the unit cell (denote as the reciprocal of the enlargement factor $1/\alpha$; $\alpha = 4, 6, 8$) for V_{Mo} . Blue bars indicate the data after FN correction, while the orange circles mean data without FN correction. The orange lines represent the extrapolated functions and orange dotted lines represent results of SVS prediction, purple line is the neutral defect energy.

此外, 与较小的超原胞模型相比, 采用 FN 修正的较大超原胞模型通常表现更好, 这一结果与之前 h-BN 中的工作一致 [21]. 其他种类缺陷的大超原胞计算结果见补充材料表 S2 (online).

图 4 展示了在富氮与贫氮条件下, 形成能随费米能级 E_{F} 变化的情况, 其中 E_{F} 考虑的变化范围在 VBM—CBM 之间. 如图 4 所示, MoSi 型缺陷拥有最小的形成能, 在富氮与贫氮条件下将成为主导缺陷. 然而, 由于在整个费米能量范围内其形成能仍然较大 (约 2 eV), MoSi 缺陷的浓度依然很低.

此外, 当 $E_{\text{F}} > 0.16$ eV 时, MoSi 缺陷将呈现本征特性. 从 + 到 0 态的电荷转变能量 (charge translation level, CTL) 出现在 $E_{\text{F}} = 0.16$ eV 处. 即 MoSi 型缺陷呈现微弱的 n 型杂质性质, 这与普遍认知一致, 即金属原子取代非金属原子倾向于表现出 n 型掺杂效应. 具体的 MoSi 型缺陷投影态密度和完好超胞投影态密度的对比见补充材料图 S6 (online). 应指出的是, 传统的 n 型缺陷如非金属空位, 在过渡金属硫化物 (transition-metal dichalcogenide, TMD) 材料中相当普遍 [41,43,44], 在此则不会发挥重要作用 (具有较大的形成能), 这也展现出 MoSi_2N_4 独有的优点——本征缺陷形成能高, 缺陷不易生成. 除 Si_{Mo} , $V_{\text{N}2}$ 和 $V_{\text{N}1}$ 缺陷外, 其余缺陷主要为 p 型, 所有缺陷的综合效应 (包括热激发载流子) 将固定费米能级在带隙中间 (约 1.05 eV), 导致材料的本征性质, 关于费米能级的变化后续将详细讨论. 然而, 计算预测的本征表现与实验结果相矛盾, 实验表

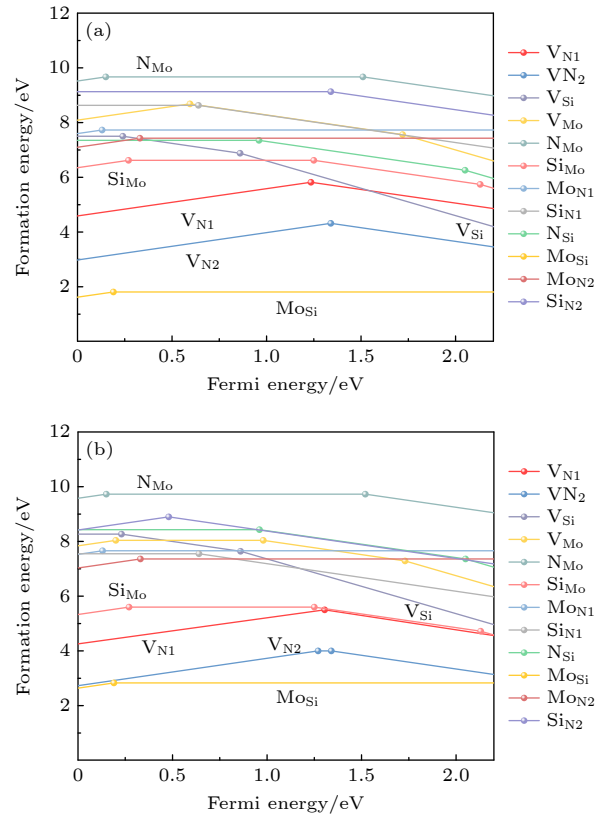


图 4 在 (a) 富氮和 (b) 贫氮情况下 MoSi_2N_4 不同本征缺陷的形成能随费米能级能量 (相对于价带顶的值) 变化的示意图, 电荷转变能级出现在各缺陷形成能折线转折处

Fig. 4. Formation energies of each intrinsic defect in MoSi_2N_4 as a function of Fermi energy relative to the valence band maximum (VBM), in (a) N rich and (b) N poor condition. The transition levels lie where the slopes of lines change.

明 MoSi_2N_4 将展示 p 型导电特性^[28]. 本文认为这种冲突可以由非平衡生长过程中的 V_{Si} 缺陷或其他在非平衡过程中引入的外部杂质解释. 与氮富集条件不同, 氮匮乏条件下 MoSi 缺陷的形成能将提高, 而 V_{N1} 和 V_{N2} 缺陷的形成能将降低. 然而, 费米能级仍将由于 V_{N1} 和 V_{N2} 所带的 +1 和 -1 电荷以及热激发载流子的综合效应而锁定在带隙中间, 这再次验证了材料在本征点缺陷的影响下呈现出的本征性质. 同时注意到, 在 Bafekry 等^[10] 的结果中, V_{N} , V_{Mo} 和 V_{Si} 的形成能量比本文的计算结果要大, 这是因为他们使用的 PBE 泛函倾向于低估带隙.

为了更具体地探索不同点缺陷的性质, 本文通过 SC-FERMI 软件计算了它们的浓度随温度变化的趋势. 在使用 SC-FERMI 软件^[27,45,46] 计算这些缺陷浓度时, 自洽费米能级 E_{F} 以及平衡载流子和

缺陷浓度可以在整体电荷中性的约束下通过迭代平滑逼近. 计算出的结果如图 5(a), (d) 所示. 应指出的是, 在改变温度计算缺陷浓度时, 本文并没有考虑温度对带隙的影响, 因为 MoSi_2N_4 的带隙相当大, 热膨胀和电子-声子耦合导致的带隙减小不会显著影响最终的结果. 而且, 电子和空穴浓度会随温度上升而增大, 而补偿缺陷形成能将因振动熵对自由能的贡献而降低. 这两种变化会存在效果的相互抵消, 所以综合来看, 不用考虑温度对于带隙的影响^[27]. 同时, MoSi_2N_4 的生长温度约为 1080 K^[1], 因此, 本文只讨论这一温度以下的缺陷浓度.

由图 5, 在贫氮富氮两种条件下, 缺陷 MoSi , V_{N1} 和 V_{N2} 占据主导地位. 比较两种条件下不同缺陷浓度分布, 显然在贫氮条件下 MoSi 的浓度将急剧降低, 而其他缺陷的浓度会增大, 这与普遍的认知一致, 即贫氮情况下氮空位缺陷会明显增加. 但是,

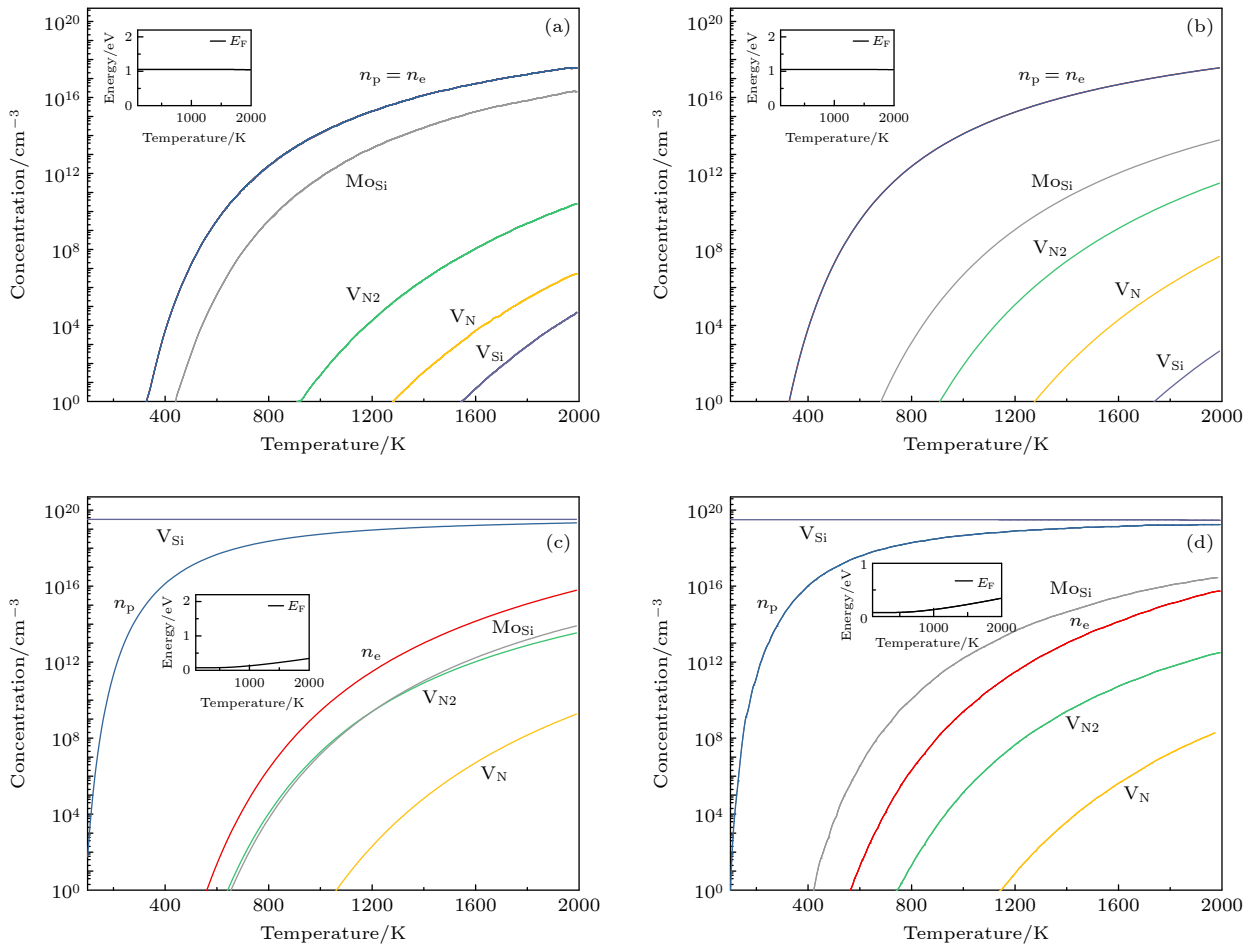


图 5 电子 (n_e), 空穴 (n_p) 和缺陷浓度在 (a) 富氮和 (b) 贫氮环境热平衡条件下随着温度变化的情况以及固定硅空位缺陷 (V_{Si}) 浓度为 $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 情况下在 (c) 富氮以及 (d) 贫氮环境下的变化情况

Fig. 5. Concentrations of electrons (n_e), holes (n_p) and defects in MoSi_2N_4 as a function of temperature T in equilibrium condition in (a) N-rich (b) N-poor environments respectively and in the presence of a fixed concentration of $V_{\text{Si}} = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ in (c) N-rich and (d) N-poor environments.

在富氮和贫氮条件下, E_F 由于自补偿缺陷物理学的作用 (包括热激发载流子的束缚), 被限制在 VBM 以上约 1.05 eV 的范围内 (本征费米能级), 这一点不会随着温度的改变而改变, 在此情况下激发的本征载流子浓度远高于缺陷载流子浓度. 因此, 在完全电离情况下, n 型载流子电子的浓度通常约等于 p 型载流子, 使材料呈现本征特性. 考虑到其他因素可能起到的作用, 例如在生长过程中引入的杂质, 实验中很难看到材料的本征性质. 实际上, 实验确实报告了 MoSi_2N_4 器件的 p 型导电特性. 值得强调的是, 关于这些因素的讨论超出了本论文的研究范围, 但本文仍提出了一些关于该现象原因的猜测. 如图 5(c), (d) 所示, 由于 V_{Si} 缺陷是所有 p 型缺陷中形成能最低 (最易形成的 p 型缺陷), 本文引入了固定浓度的表现出明显 p 型的 V_{Si} 缺陷, 在计算中随着温度上升 p 型载流子浓度明显上升.

与此同时, 由于热激发也会导致 n 型载流子的增加, 但是, 由于 p 型载流子的来源—— V_{Si} 缺陷已被固定, n 型载流子最终浓度将大于来源于缺陷的那一部分 p 型载流子, 因此 E_F 将缓慢上升逼近本征费米能级, 然而材料整体仍然表现为 p 型. 据此推测 p 型性能可能是由于在材料非平衡生长过程中生成的 V_{Si} 缺陷或者其他引入的 p 型缺陷.

为了检验 MoSi_2N_4 中存在的自补偿效应, 以及 p 型杂质掺杂的可能性, 本文在计算中以固定浓度 (10^{18} cm^{-3}) 向该材料中引入施主和受主, 然后计算这些缺陷和载流子浓度随温度变化的情况. 当固定受主浓度时, 其他缺陷浓度随温度增大的变化如图 6(a), (b) 所示. 与图 5(a), (b) 中展示的变化相比, 一些能够生成 n 型载流子的缺陷出现得更早. 例如, 在固定浓度条件下, MoSi 缺陷在温度低于 400 K 时就会出现. 因此, 由于热激活效应,

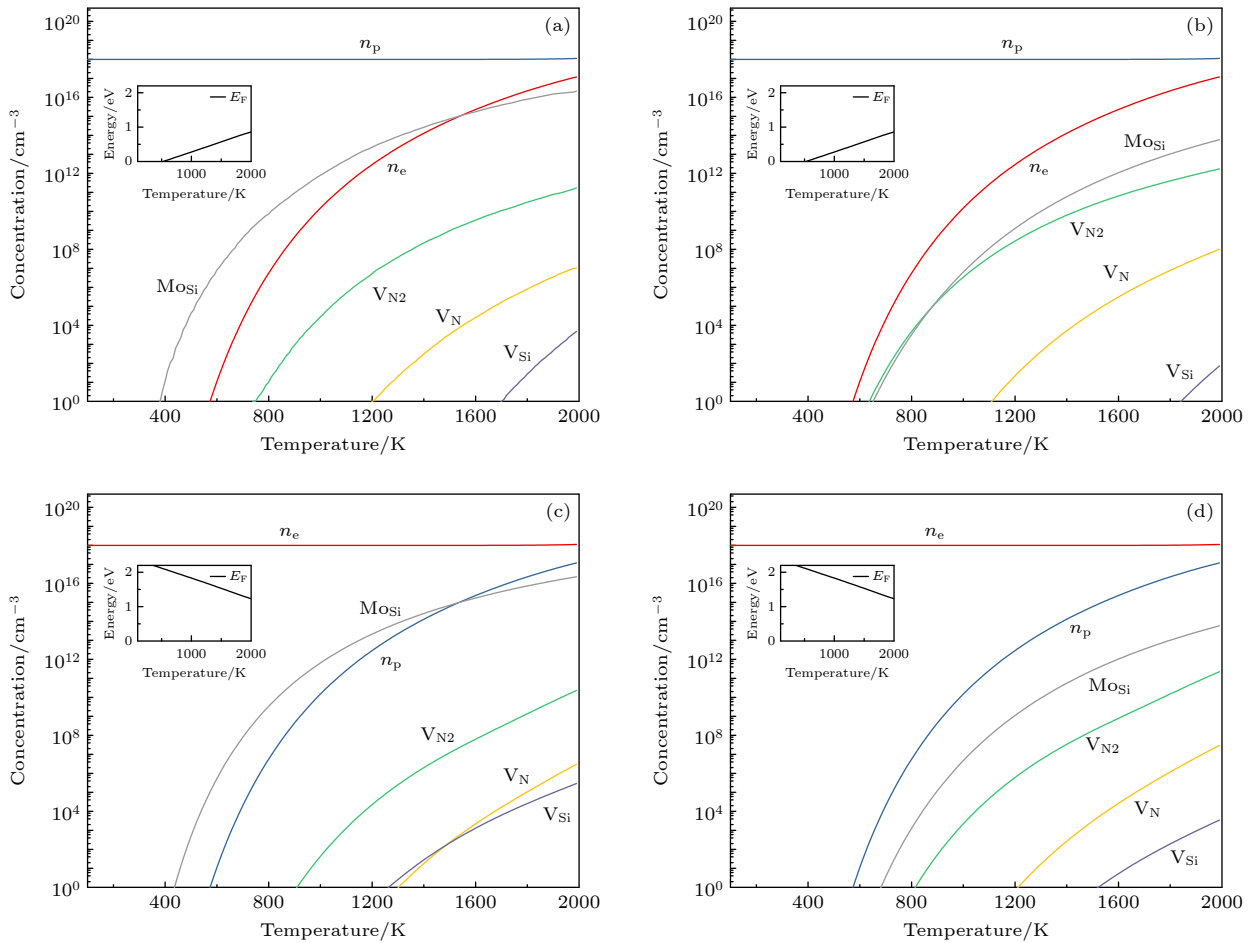


图 6 在固定 p 型载流子浓度条件下, 在 (a) 富氮情况和 (b) 贫氮情况下电子 (n_e), 空穴 (n_p) 和缺陷浓度随着温度变化的情况; 在固定 n 型载流子浓度的条件下, (c) 富氮情况和 (d) 贫氮情况下电子, 空穴和缺陷浓度随着温度变化的情况

Fig. 6. Concentrations of electron (n_e) and hole (n_p) carriers and defects as a function of temperature T calculated in the presence of a fixed concentration of p carriers in (a) N-rich and (b) N-poor environments and in the presence of a fixed concentration of n carriers in (c) N-rich and (d) N-poor environments.

随着 n 型载流子的增加, 费米能级也将被推向图 4 中计算的 E_F 的锁定位置. 然而, MoSi_2N_4 中没有足够密集的本征缺陷来补偿引入的带电缺陷. 结果, p 型载流子将会始终保持相对稳定的浓度. 这一结果验证了 MoSi_2N_4 可以被轻易地掺杂成 p 型的事实. 而在贫氮条件下, 自补偿效应这一趋势将受到抑制, 见图 6 (b), 因为根据之前的计算, 贫氮条件不利于这些缺陷的生成, 故而贫氮更有利于掺杂. 但这不会影响本文的最终结论, 即 MoSi_2N_4 可以轻易被掺杂成 p 型, 这一点也可能是最终 MoSi_2N_4 实验结果呈现 p 型导电特性的原因. 同样, 当人为引入 n 型载流子时, MoSi_2N_4 可以轻松地被掺杂为 n 型导电特性, 此时只有 V_{Si} 缺陷出现来补偿外部载流子, 相应地降低费米能级. 但由于其浓度与其他载流子相比太小, 这种影响的效果可以忽略. 在贫氮条件下, 即使这一微小的补偿效应也会消失, 因为 Si 的化学势必须提高以满足化学势限制的要求, 从而限制了这些缺陷的产生. 综上, MoSi_2N_4 自补偿效应较弱, 可以轻易的掺杂为 n 型或者 p 型, 而贫氮条件下更容易通过在 MoSi_2N_4 中掺杂引入 n 型或者 p 型载流子.

4 结 论

本文通过密度泛函计算研究了 MoSi_2N_4 中的本征缺陷. 根据 MoSi_2N_4 可能的竞争相, 选择了贫氮和富氮条件来进行讨论. 为了确保计算结果的正确性, 本文应用了两种修正方法来修正带电点缺陷之间的影响, 分别是 FN 方法和 SVS 方法, 两者校正的结果能很好地保持一致, 相互验证了计算结果的可靠性. 从结果来看, 无论是在富氮还是贫氮条件下, Mo_{Si} 和 N, Si 的空位缺陷在所有的缺陷类型中形成能相对较低, 占主导地位, 但其形成能的能量都很高, 故而它们的浓度仍然非常低. 这就意味着本征缺陷在该材料中难以形成, 该材料总体上呈现本征特性. 而关于实验中报道的 MoSi_2N_4 呈现的 p 型特征, 推测是由于生长过程中非平衡条件下引入的 p 型杂质或者 p 型硅空位缺陷导致, 这一推测也得到了平衡载流子和缺陷浓度随温度的变化计算结果的证实. 本文还通过强行引入不同种类载流子的固定浓度, 测试了施主和受主缺陷的补偿效应. 最终发现 MoSi_2N_4 可以很容易地被掺杂为 n 型或 p 型半导体, 这揭示了它作为新一代半

导体器件的巨大潜力.

参考文献

- [1] Hong Y L, Liu Z B, Wang L, Zhou T Y, Ma W, Xu C, Feng S, Chen L, Chen M L, Sun D M, Chen X Q, Cheng H M, Ren W C 2020 *Science* **369** 670
- [2] Sun X T, Song Z G, Huo N N, Liu S Q, Yang C, Yang J, Wang W Z, Lu J 2021 *J. Mater. Chem. C* **9** 14683
- [3] Huang J, Li P, Ren X, Guo Z X 2021 *Phys. Rev. Appl.* **16** 044022
- [4] Nandan K, Ghosh B, Agarwal A, Bhowmick S, Chauhan Y S 2021 *IEEE Trans. Electron Devices* **69** 406
- [5] Liu Y B, Zhang T, Dou K Y, Du W H, Peng R, Dai Y, Huang B B, Ma Y D 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 8341
- [6] Chi Y H, Chen Z N, Ma H, Yuan S F, Hao C L, Ren H, Zhao W, Zhu H Y, Ling C C, Guo W Y 2023 *Appl. Catal. A* **650** 118975
- [7] Xiao C W, Ma Z J, Sa R J, Cui Z T, Gao S S, Du W, Sun X Q, Li Q H 2022 *ACS Omega* **7** 8706
- [8] Xiao C W, Sa R J, Cui Z T, Gao S S, Du W, Sun X Q, Zhang X T, Li Q H, Ma Z J 2021 *Appl. Surf. Sci.* **563** 150388
- [9] Bafekry A, Faraji M, Fadlallah M, Ziabari A A, Khatibani A B, Feghli S, Ghergherehchi M, Gogova D 2021 *Appl. Surf. Sci.* **564** 150326
- [10] Bafekry A, Faraji M, Fadlallah M M, Khatibani A B, Ziabari A A, Ghergherehchi M, Nedaei S, Shayesteh S F, Gogova D 2021 *Appl. Surf. Sci.* **559** 149862
- [11] Ma H, Zhao W, Zhang Q, Liu D Y, Ren H, Zhu H Y, Chi Y H, Ding F, Guo W Y 2022 *Appl. Surf. Sci.* **592** 153214
- [12] Hashibon A, Elsässer C 2011 *Phys. Rev. B* **84** 144117
- [13] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [14] Yang C, Song Z G, Sun X T, Lu J 2021 *Phys. Rev. B* **103** 035308
- [15] Xiong J, Di J, Xia J X, Zhu W S, Li H M 2018 *Adv. Funct. Mater.* **28** 1801983
- [16] Zheng Y J, Chen Y, Huang Y L, Gogoi P K, Li M Y, Li L J, Trevisanutto P E, Wang Q, Pennycook S J, Wee A T 2019 *ACS Nano* **13** 6050
- [17] Komsa H P, Berseneva N, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2018 *Phys. Rev. X* **8** 031044
- [18] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci* **6** 15
- [19] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [20] Heyd J, Scuseria G E 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 1187
- [21] Liu X F, Gao Z B, Wang V, Luo Z J, Lv B, Ding Z, Zhang Z F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 17055
- [22] Freysoldt C, Neugebauer J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205425
- [23] Li S, Thiering G, Udvarhelyi P, Ivády V, Gali A 2022 *Nat. Commun.* **13** 1210
- [24] Sopiha K V, Malyi O I, Persson C, Wu P 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 33664
- [25] Wang W, Strohbeen P J, Lee D, Zhou C, Kawasaki J K, Choi K S, Liu M, Galli G 2020 *Chem. Mater.* **32** 2899
- [26] Buckeridge J 2019 *Comput. Phys. Commun.* **244** 329
- [27] Buckeridge J, Veal T D, Catlow C R A, Scanlon D O 2019 *Phys. Rev. B* **100** 035207
- [28] Bafekry A, Faraji M, Hoat D M, Shahrokhi M, Fadlallah M M, Shojaei F, Feghli S A H, Ghergherehchi M, Gogova D 2021 *J. Phys. s D Appl. Phys.* **54** 155303
- [29] Yadav P, Khamari B, Singh B, Adarsh K, Agarwal A 2023 *J. Phys. Condens. Matter* **35** 235701
- [30] Li S, Wu W K, Feng X L, Guan S, Feng W X, Yao Y G, Yang S A 2020 *Phys. Rev. B* **102** 235435
- [31] Brachman M K 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1152
- [32] Chen L Q 2019 *MRS Bull.* **44** 520

- [33] Zhang S, Wei S H 2002 *Appl. Phys. Lett.* **80** 1376
- [34] Berseneva N, Krasheninnikov A V, Nieminen R M 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 035501
- [35] Wang D, Han D, Li X B, Xie S Y, Chen N K, Tian W Q, West D, Sun H B, Zhang S B 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 196801
- [36] Freysoldt C, Neugebauer J, Van de Walle C G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016402
- [37] Zhu G J, Yang J H, Gong X G 2020 *Phys. Rev. B* **102** 035202
- [38] Wang D, Han D, Li X B, Chen N K, West D, Meunier V, Zhang S, Sun H B 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155424
- [39] Xiao J, Yang K, Guo D, Shen T, Deng H X, Li S S, Luo J W, Wei S H 2020 *Phys. Rev. B* **101** 165306
- [40] Rijal B, Tan A M Z, Freysoldt C, Hennig R G 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 124004
- [41] Tian Z, Zhao M X, Xue X X, Xia W, Guo C L, Guo Y F, Feng Y X, Xue J M 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 12831
- [42] Komsa H P, Pasquarello A 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 095505
- [43] Komsa H P, Krasheninnikov A V 2015 *Phys. Rev. B* **91** 125304
- [44] Zhang S, Wang C G, Li M Y, Huang D, Li L J, Ji W, Wu S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 046101
- [45] Buckeridge J, Jevdokimovs D, Catlow C, Sokol A 2016 *Phys. Rev. B* **94** 180101
- [46] Taylor F H, Buckeridge J, Catlow C R A 2016 *Chem. Mater.* **28** 8210

First-principles calculation of intrinsic point defects and doping performance of MoSi_2N_4 *

Xu Si-Yuan^{1) #} Zhang Zhao-Fu^{2) #} Wang Jun¹⁾

Liu Xue-Fei^{3) †} Guo Yu-Zheng^{1) ‡}

1) (*School of Electrical Engineering and Automation, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

2) (*The Institute of Technological Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China*)

3) (*School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal University, Guiyang 550025, China*)

(Received 8 December 2023; revised manuscript received 1 February 2024)

Abstract

MoSi_2N_4 is an emergent two-dimensional (2D) material, which has received much attention because of its excellent performance over semiconductors, including excellent environmental stability and high carrier mobility. However, the formation of intrinsic defects in semiconductors is often inevitable and can significantly affect device performance. By using density functional theory (DFT), we analyze the properties and effects of intrinsic point defects in MoSi_2N_4 . We first confirm the consistency of our results with current experimental data. After that, the formation energy values of twelve native defects reveal that the antisite defect of molybdenum substituting for silicon (Mo_{Si}) defect dominates in all intrinsic defects. Under the constraint of overall charge neutrality, self-consistent Fermi level calculations reveal that MoSi_2N_4 with only intrinsic defects exhibits intrinsic characteristics, highlighting its potential as a semiconductor device material. However, this intrinsic nature contradicts the p-type characteristics observed in two-dimensional MoSi_2N_4 . In the subsequent defect concentrations, we find that both n-type and p-type behavior can be easily realized by doping appropriate impurities without being compensated by native defects. This suggests that the p-type characteristics of MoSi_2N_4 during growth may result from p-type impurities introduced under non-equilibrium growth conditions or silicon vacancy defects. Our findings not only demonstrate the potential applications of MoSi_2N_4 in semiconductor devices but also provide valuable guidance for future studying the defect mechanisms of this material.

Keywords: density functional theory, intrinsic defects, charged defects energy correction, 2-dimensional materials

PACS: 68.55.Ln, 71.18.+y, 73.20.Hb, 68.35.Dv

DOI: 10.7498/aps.73.20231931

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62174122) and the Functional Materials and Devices Innovation Team of Higher Education Institutions in Guizhou Province, China (Grant No. [2023] 058).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: 201307129@gznu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: yguo@whu.edu.cn

MoSi₂N₄的本征点缺陷以及掺杂特性的第一性原理计算

徐思源 张召富 王俊 刘雪飞 郭宇铮

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

Xu Si-Yuan Zhang Zhao-Fu Wang Jun Liu Xue-Fei Guo Yu-Zheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 086801 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231931

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231931>

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

金红石TiO₂中本征缺陷扩散性质的第一性原理计算

Density functional theory calculation of diffusion mechanism of intrinsic defects in rutile TiO₂

物理学报. 2018, 67(17): 176101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180818>

锑烯吸附金属Li原子的密度泛函研究

Density functional study of metal lithium atom adsorption on antimonene

物理学报. 2019, 68(2): 026802 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181648>

空位及氮掺杂二维ZnO单层材料性质:第一性原理计算与分子轨道分析

Properties of vacancies and N-doping in monolayer g-ZnO: First-principles calculation and molecular orbital theory analysis

物理学报. 2019, 68(24): 246301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191258>

N型甲烷水合物结构和电子性质的密度泛函理论计算

Density functional theory calculation of structure and electronic properties in N-methane hydrate

物理学报. 2019, 68(16): 169101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182230>

应变诱导单层NbSi₂N₄材料磁转变的第一性原理研究

First principles study of magnetic transition of strain induced monolayer NbSi₂N₄

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

InC_n(n=110)团簇的密度泛函理论研究

Density functional theory of InC_n(n=110) clusters

物理学报. 2018, 67(11): 113101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172662>