

## 单层蓝磷带电点缺陷的结构稳定性及电子性质\*

马荣荣<sup>1)</sup> 马晨蕊<sup>1)</sup> 葛梅<sup>1)2)</sup> 郭世祺<sup>1)</sup> 张均锋<sup>1)2)†</sup>

1) (山西师范大学物理与信息工程学院, 太原 030031)

2) (海南师范大学物理与电子工程学院, 海口 571158)

(2024年4月6日收到; 2024年5月17日收到修改稿)

作为一种新型的二维材料, 蓝磷因其具有较高的载流子迁移率和较大的禁带宽度引起了研究者们极大的研究兴趣. 近年来已有研究讨论了蓝磷中的结构缺陷, 但是关于其缺陷带电性质的研究尚未见报道. 本文利用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 讨论了蓝磷 SW (Stone Wales) 缺陷、单空位 (SV) 缺陷、两种双空位缺陷 (DV-1 和 DV-2) 以及两种替位缺陷 ( $O_P$  和  $C_P$ ) 的带电性质. 利用带电缺陷体系能量依赖于晶胞尺寸的渐进表达式进行外推的方法, 修正了蓝磷带电缺陷体系的形成能. 研究表明, 在所讨论的缺陷中, 富 O 条件下  $O_P$  具有最低的形成能, 最稳定; 而 SV 的离化能最小, 最容易电离. 引入的缺陷态会对蓝磷的禁带宽度产生影响. 缺陷带电过程中, 缺陷态位置变化导致绝大部分缺陷转变为深能级缺陷. 本研究结果对缺陷工程在二维材料上的应用提供了一定的理论指导.

**关键词:** 第一性原理计算, 蓝磷, 带电缺陷, 离化能**PACS:** 73.20.Hb, 68.55.Ln, 73.22.-f**DOI:** 10.7498/aps.73.20240011

## 1 引言

自 2004 年发现二维材料石墨烯以来<sup>[1]</sup>, 科研人员已经制备或剥离了上千种单层或多层的二维材料, 其新颖的电子、光电、热电和自旋电子等特性, 在理论和实验上都得到了广泛的关注<sup>[2-5]</sup>. 然而, 在二维材料的合成过程中, 缺陷几乎是不可避免的<sup>[6-8]</sup>. 更重要的是, 缺陷可以极大地改变二维材料的电子特性<sup>[9]</sup>. 例如, 石墨烯缺陷可以产生相当大的带隙和磁矩, 这对于其在电子学和自旋电子学中的应用非常有利<sup>[10,11]</sup>. 因此, 人们对二维材料中缺陷的类型和电荷状态进行重点关注, 对缺陷物理机制也有了深层次理解<sup>[12-15]</sup>.

离化能 (IE) 是指将杂质或缺陷中的空穴 (或电子) 释放到价带 (或导带) 所需的能量, 理论上可以通过计算缺陷在不同带电状态下的形成能来获

得. 它是带电缺陷材料的一个重要参数, 决定着二维半导体材料在带电缺陷状态下的 N 型或 P 型导电特性. 在计算过程中, 为了中和体系并消除带电缺陷与其周期性镜像间的长程库仑相互作用, 可以引入均匀的带相反电量的凝胶背景电荷, 即凝胶模型 (JM). JM 已成功用于三维材料中带电缺陷的计算<sup>[16,17]</sup>. 但在计算二维材料体系时, 凝胶背景电荷会填充于真空层中, 使其对电荷中心的介电屏蔽效应减弱, 这就导致了不同真空厚度的带电缺陷体系的形成能不收敛. 为了解决此问题, Wang 等<sup>[18]</sup>提出了 IE 依赖于晶胞尺寸的渐进表达式, 得到了单层六方氮化硼 (BN) 的带电缺陷体系收敛的 IE 和修正的形成能. 然后, 他们利用其他二维体系如二硫化钨和黑磷<sup>[19,20]</sup>等验证了该方法的可靠性. 此外, 我们也使用该方法讨论了磁性体系单层  $CrI_3$ <sup>[13]</sup> 的带电缺陷. 以上这些研究结果表明, 该方法有助于准确有效地评估二维系统中带电缺陷的 IE 和过

\* 国家自然科学基金 (批准号: 12074235) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: zhangjf@sxnu.edu.cn

渡能级.

单层蓝磷拥有比石墨烯、锗烯、硅烯、二硫化钼、砷烯等更宽的带隙(接近 2 eV)<sup>[21,22]</sup>, 同时具有较高的稳定性、载流子迁移率、导热性和导电性, 在自旋电子学器件的设计方面具有广阔的应用前景. 2014 年, Zhu 和 Tománek<sup>[23]</sup> 首次从理论上提出了这种黑磷的同素异形体, 指出蓝磷含有更平坦的单层磷原子, 以及和黑磷相当的稳定性. 2016 年, Zhang 等<sup>[24]</sup> 利用分子束外延技术在 Au(111) 表面上首次合成了单层蓝磷. 之后, Zeng 等<sup>[25]</sup> 利用外延生长方法在 Cu(111) 和 GaN(001) 等基底上也成功制备了单层蓝磷. 在蓝磷制备过程中, 点缺陷的引入几乎是不可避免的<sup>[26-29]</sup>. 和石墨烯相比, 蓝磷中缺陷的产生和迁移都更加容易. 例如单空位缺陷在蓝磷中的扩散势垒比在石墨烯低 1.25 eV, 并且能产生自旋极化<sup>[30]</sup>. 蓝磷的高缺陷扩散系数使得两个单空位缺陷更容易合并成一个双空位缺陷<sup>[31]</sup>. 此外, 蓝磷中 C, Si, Ge 和 O 等原子取代缺陷可以引入磁性, 在光电和自旋电子器件中有重要的潜在应用<sup>[29,32-34]</sup>.

然而, 相较于蓝磷中性缺陷的研究, 带电缺陷的研究目前尚未见报道. P 型或 N 型掺杂层的构建是几乎所有光电子器件设计的基础, 仅对中性缺陷进行研究无法准确捕捉半导体材料载流子掺杂机制, 无法为实验上实现有效掺杂提供相应的参考. 因此, 对单层蓝磷带电缺陷的研究是必不可少的. 本文采用一种简单有效的评估二维半导体蓝磷中带电缺陷的方法, 研究了蓝磷中性和带电缺陷的稳定性和电子性质, 为缺陷工程在二维材料上的应用提供一定的理论指导.

## 2 计算方法

本文基于密度泛函理论 (DFT) 的第一性原理<sup>[35-37]</sup> 计算, 选择投影增强波 (projector-augmented-wave, PAW)<sup>[38]</sup> 势函数对蓝磷缺陷的结构进行优化和稳定性的计算. 使用基于广义梯度近似 (GGA) 的 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 泛函<sup>[39]</sup> 来描述电子之间的交换关联作用. 布里渊区选择以  $G$  为中心, 以  $3 \times 3 \times 1$  的  $K$  点网格密度进行采样. 在面内 ( $XY$ ) 方向上对原胞进行周期性扩展, 分别采用  $5 \times 5$ ,  $6 \times 6$ ,  $7 \times 7$  和  $8 \times 8$  的超胞. 其中,  $5 \times 5$  超胞用来确定 IE 与垂直于平面 ( $Z$ ) 方向上的

真空层厚度 ( $L_Z$ ) 的关系,  $6 \times 6$ ,  $7 \times 7$  和  $8 \times 8$  超胞用来拟合确定最终的离化能.  $L_Z$  分别为 17, 20, 23 和 27 Å ( $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$ ), 这与相应晶胞的横向尺寸相等 ( $L_X \approx L_Y \approx L_Z$ ). 采用平面波截断能为 450 eV. 在结构优化过程中, 所有结构完全弛豫, 直到每个原子所受的力小于  $0.01 \text{ eV/Å}$ , 总能量收敛到小于  $10^{-6} \text{ eV}$ . 关于能带计算, 所有体系均使用了设置总背景电荷的方法. 作为比较, 我们还选取 SV 缺陷体系使用固定电子占据的方法计算了中性和带电状态下的能带结构.

## 3 结果与讨论

### 3.1 计算模型

为确保计算结果的准确性, 首先研究了单层完美蓝磷的几何特性. 优化后的单层完美蓝磷的屈曲高度 ( $h$ ) 为 1.24 Å, P—P 键长 ( $d$ ) 为 2.26 Å, 晶格参数为 3.28 Å, 这与以往的研究结果非常一致<sup>[26,27]</sup>. 有研究表明, 蓝磷中 SW (stone wales) 翻转、单空位 (SV(5|9))、两种双空位 (DV-1(5|8|5) 和 DV-2(555|777)) 4 种本征缺陷都具有较高的热力学稳定性<sup>[26,27,30]</sup>. 同时, 氧取代磷 ( $O_P$ ) 和碳取代磷 ( $C_P$ ) 这两种蓝磷替位缺陷也是比较稳定的<sup>[32]</sup>. 因此, 我们选取以上 6 种缺陷进行结构搭建, 优化后的缺陷结构细节如图 1 所示.

图 1 展示了本文考虑的 6 种缺陷的局域原子结构. 图 1(a) 为蓝磷 SV 缺陷, 局部由一个 9 元环和一个 5 元环组成, 其中局域 P—P 键长最大为 2.59 Å, 比完美蓝磷的 P—P 键长要大. 图 1(b) 为完美蓝磷去除两个 P 原子得到的 DV-1 缺陷, 包含一个 8 元环和两个 5 元环, 新形成的 P—P 键长最大为 2.54 Å. 图 1(c) 为第 2 种双空位缺陷 DV-2, 是由 DV-1 缺陷通过旋转一个 P—P 键所形成的, 局部包含 3 个 5 元环和 3 个 7 元环, 两种缺陷环中的 P—P 键长分别为 2.33 和 2.29 Å. 图 1(d) 为 SW 缺陷, 是将完美蓝磷中一个 P—P 键旋转  $90^\circ$  后形成的, 局部包含两个 5 元环和两个 7 元环, 其 P—P 键长为 2.19 Å, 比原始 P—P 键长要短. 图 1(e) 是将完美蓝磷中一个 P 原子替换为 O 原子而形成的  $O_P$  缺陷, 图中的红色实心球为 O 原子. 图 1(f) 是将完美蓝磷中一个 P 原子替换为 C 原子而形成的  $C_P$  缺陷, 图中的蓝色实心球为 C 原子, 优化后的成键方式与以往研究结果一致<sup>[32]</sup>.

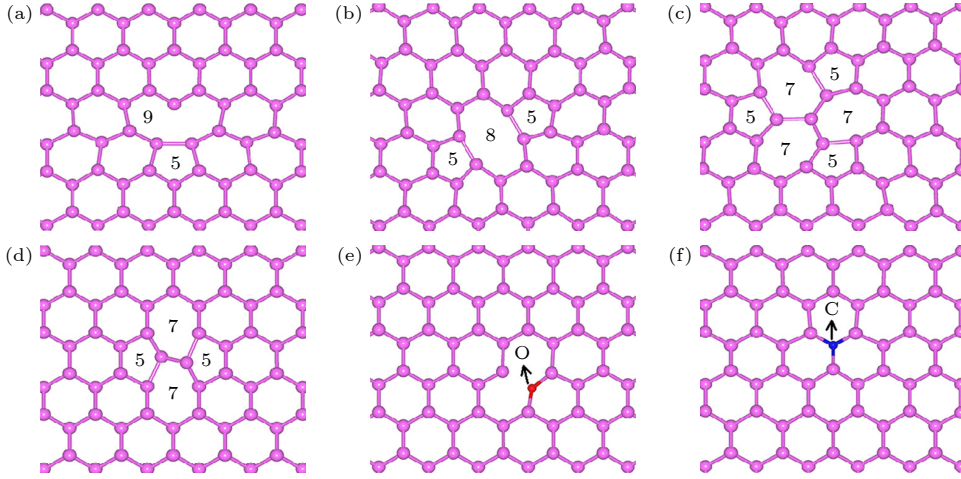


图 1 蓝磷中 6 种完全弛豫的缺陷结构模型 (a) SV 缺陷; (b) DV-1 缺陷; (c) DV-2 缺陷; (d) SW 缺陷; (e) O<sub>P</sub> 缺陷; (f) C<sub>P</sub> 缺陷. 图 (e), (f) 用箭头指出的分别为 O 原子 (红色) 和 C 原子 (蓝色)

Fig. 1. Six fully relaxed atomic defect structures in monolayer blue P: (a) SV; (b) DV-1; (c) DV-2; (d) SW; (e) O<sub>P</sub>; (f) C<sub>P</sub>. The arrows indicate O atoms (red) and C atoms (blue) in panels (e), (f), respectively.

### 3.2 单层蓝磷带电缺陷的稳定性

半导体的导电性和热力学稳定性取决于缺陷的 IE 和形成能. 蓝磷带电量  $q$  的缺陷在 Jellium 近似下的形成能表达式为<sup>[19]</sup>

$$\begin{aligned} \Delta H_f(q, d) &= E_{\text{tot}}(q, d) - E_{\text{tot}}(\text{host}) \\ &\quad - n(\mu_X - \mu_P) + q(\varepsilon_{\text{VBM}} + \varepsilon_F) \\ &= \Delta E_{\text{tot}}(q, d) - n(\mu_X - \mu_P) + q(\varepsilon_{\text{VBM}} + \varepsilon_F), \end{aligned} \quad (1)$$

式中,  $E_{\text{tot}}(q, d)$  表示带电缺陷晶胞总能量,  $E_{\text{tot}}(\text{host})$  为与缺陷晶胞大小相同的完美超胞的总能量,  $n$  为缺陷形成过程中交换原子的数量,  $\mu_X$  为替换的 X 原子的化学势,  $\mu_P$  为 P 原子的化学势. 我们发现, 黑磷和蓝磷中每个 P 原子的能量非常接近, 选取黑磷和蓝磷的单原子能量对各缺陷形成能的大小几乎没有影响, 因此, 对于本征缺陷, 不考虑 P 原子化学势的变化, 选取了完美蓝磷中单原子能量作为其化学势. 对于 O<sub>P</sub> 缺陷, 以 P 和 O 的中间化合物 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 为例考虑了在富 P 和富 O 的情况下 P 原子和 O 原子的化学势的变化,  $\mu_P$  的范围为  $-13.09 \text{ eV} < \mu_P < -5.36 \text{ eV}$ ,  $\mu_O$  的范围为  $-7.69 \text{ eV} < \mu_O < -4.60 \text{ eV}$ . 对于 C<sub>P</sub> 缺陷, 我们考虑了 P 和 C 可能的中间化合物 PC<sub>3</sub> 和 PC, 但是发现这两种化合物的计算能量均高于由单原子完美单质所得的能量, 所以 P 和 C 形成中间化合物的可能性较小. 因此, 我们不考虑 C<sub>P</sub> 缺陷中 P 和 C 原子化学势的变化, 而是选取完美单层石墨烯中每个原子的能量作为 C 原子的化学势.  $\varepsilon_{\text{VBM}}$  是完美蓝磷

中价带顶 (VBM) 能级,  $\varepsilon_F$  是相对于  $\varepsilon_{\text{VBM}}$  的费米能,  $\Delta E_{\text{tot}}(q, d)$  是缺陷和完美体系之间的能量差.

为了得到 IE, 首先需要计算从中性态到带电态的缺陷过渡能级  $\varepsilon(q/q')$ . 对于一个确定的缺陷体系, 过渡能级是指带电量为  $q$  和  $q'$  的两种带电态具有相同形成能时所对应的费米能级, 即

$$\varepsilon(q/q') = \frac{\Delta E_{\text{tot}}(q', d) - \Delta E_{\text{tot}}(q, d)}{q - q'} - \varepsilon_{\text{VBM}}. \quad (2)$$

通过 (1) 式和 (2) 式可得出, 中性和带电缺陷形成能之间的关系为

$$\Delta H_f(q, d) = \Delta H_f(0, d) + q[\varepsilon_F - \varepsilon(q/0)], \quad (3)$$

因此, 求  $\Delta H_f(q, d)$  相当于求  $\varepsilon(q/0)$ . 只有当  $\varepsilon(q/0)$  处于 0 和带隙值  $E_g$  之间时, 电荷态  $q$  才可能存在. 对于施主型缺陷,  $\text{IE} = E_g - \varepsilon(q/0)$ , 对于受主型缺陷,  $\text{IE} = \varepsilon(q/0)$ .

以  $5 \times 5$  的 SV 的施主缺陷为例, 首先考察了 IE 与  $L_Z$  的关系. 不出意外地, 由 (2) 式直接求  $\varepsilon(q/0)$  得到的 IE 随着  $L_Z$  的增大而线性增大, 逐渐趋于发散<sup>[13]</sup>. 此外, 在二维材料系统中, IE 不仅取决于  $L_Z$ , 还和超胞的横向尺寸大小  $S$  有关. 因此, IE 可以写成<sup>[18]</sup>:

$$\text{IE}(S, L_Z) = \text{IE}_0 + \alpha \cdot S^{-1/2} + \beta \cdot S^{-1} \cdot L_Z, \quad (4)$$

式中  $\text{IE}(S, L_Z)$  表示依赖于晶胞尺寸的离化能, 而  $\text{IE}_0$  是指收敛的、不依赖于晶胞尺寸真正的离化能;  $\alpha$  是马德隆常数, 可由不同晶胞大小 ( $L_X \times L_Y$ :  $6 \times 6$ ,  $7 \times 7$  和  $8 \times 8$ ;  $L_Z$ : 20, 23 和 27 Å) 的  $\text{IE}(S, L_Z)$

与  $L_z$  图形的交点求得;  $\beta = 0.0416 q^2 \epsilon_0^{-1}$ ,  $\beta \cdot S^{-1} \cdot L_z$  表示带电平板与 Jellium 背景电荷间的库仑相互作用. 从 (4) 式可以看出, 通过固定  $L_z$  并使  $S \rightarrow \infty$ , 可得到一个拟合的  $IE_0$  的值. 但是, 令  $S \rightarrow \infty$  是一个难题. 为此进一步定义:

$$\begin{aligned} IE'(S, L_z) &= IE(S, L_z) - \alpha \cdot S^{-1/2} \\ &= IE_0 + \beta \cdot S^{-1} \cdot L_z, \end{aligned} \quad (5)$$

当  $L_z = 0$ , 此时的截距为  $IE_0$ , 这样就可以消除  $S \rightarrow \infty$  极限的难题. 由 (5) 式还可进一步得出:

$$b = IE(S, L_z) - \beta \cdot S^{-1} \cdot L_z = IE_0 + \alpha \cdot S^{-1/2}, \quad (6)$$

此时,  $IE_0$  就变成了  $b$  与  $S$  的函数. 只需要根据  $b$  和  $S$  的关系得到一个确定的  $\alpha$  值, 即可得到图线的截距, 也就是  $IE_0$ .

图 2 展示了蓝磷的 6 种缺陷的施主型和受主型的  $IE_0$  的拟合计算结果. 图中, 左半部分是  $IE$

与  $L_z$  的拟合关系图, 右半部分是  $b$  与  $S^{-1/2}$  的拟合关系图, 图线斜率为  $\alpha$  值, 图线的截距是指收敛的、不依赖于晶胞尺寸的离化能  $IE_0$ . 为了更直观观察每种缺陷的电离难易程度, 我们在图 3 对比了离化能小于  $E_g$  的各缺陷的  $IE_0$  值. 作为受主, SV, DV-1 和  $C_p$  的  $IE_0$  分别为 1.08, 1.50 和 1.70 eV, 其中 SV 的  $IE_0$  最小. 作为施主,  $C_p$  的  $IE_0$  为 1.33 eV, DV-2 的  $IE_0$  为 1.90 eV, 后者接近于单层蓝磷的带隙值 (1.94 eV). 而对于具有较低形成能的  $O_p$  来说, 作为受主时缺陷的过渡能级比 VBM 高 1.23 eV, 作为施主时过渡能级在 CBM 以下 1.77 eV 处. 事实上, 按照传统的离化标准, 一般  $IE_0$  小于 0.20 eV 时容易电离. 以上讨论表明, 所研究的 6 种蓝磷缺陷均是深能级缺陷, 它们电离为 N 型或者 P 型缺陷的可能性较小, 对自由载流子浓度的贡献也较小.

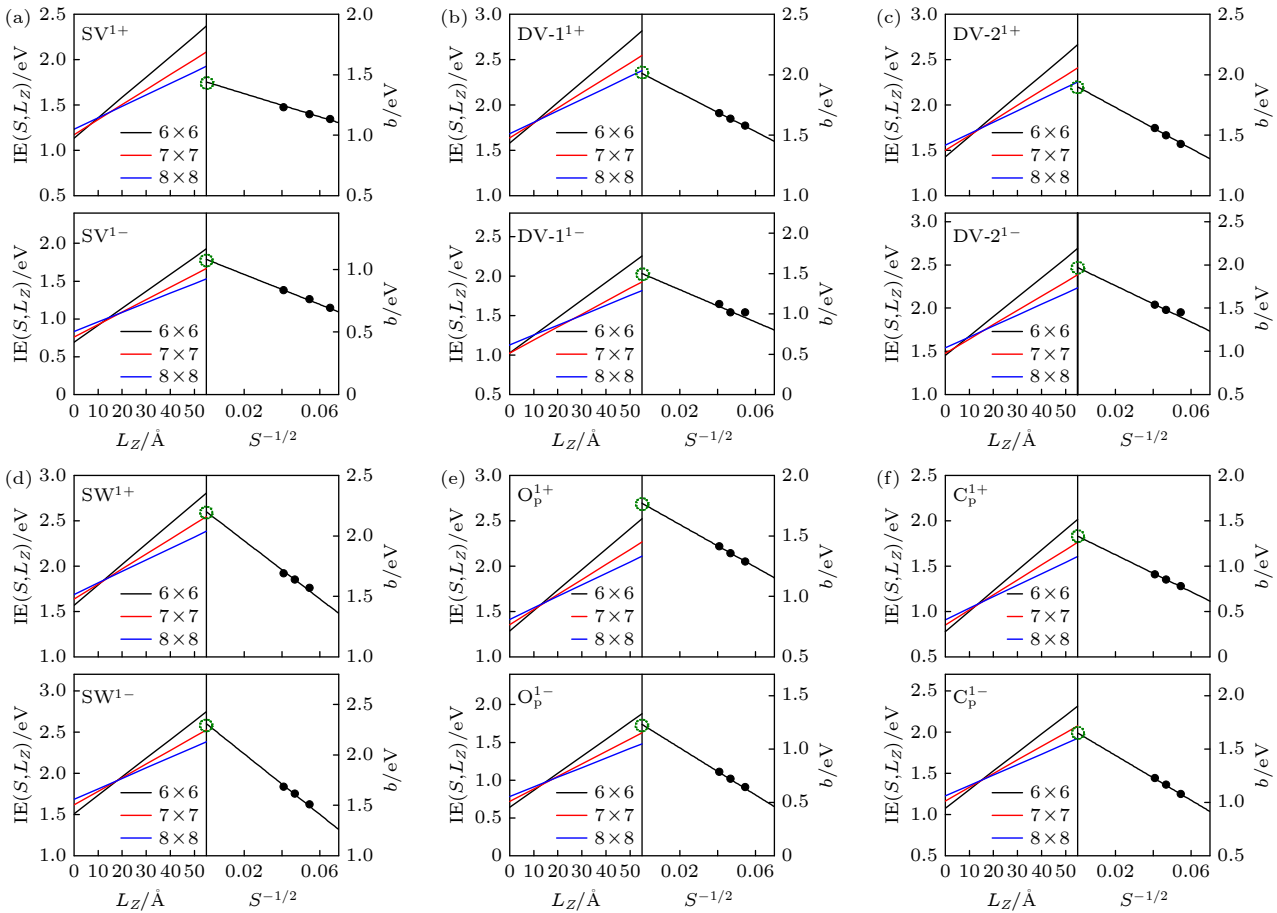


图 2 蓝磷的 6 种缺陷在 3 种不同晶胞尺寸下,  $IE$  与  $L_z$ ,  $b$  与  $S^{-1/2}$  的拟合关系图 (a) SV 缺陷; (b) DV-1 缺陷; (c) DV-2 缺陷; (d) SW 缺陷; (e)  $O_p$  缺陷; (f)  $C_p$  缺陷. 每幅图左半部分为  $IE$  与  $L_z$  的拟合关系图, 黑色、红色、蓝色图线分别表示  $6 \times 6$ ,  $7 \times 7$ ,  $8 \times 8$  的晶胞; 每幅图右半部分为  $b$  与  $S^{-1/2}$  的拟合关系图, 收敛的  $IE_0$  的值用绿色虚线圆标出

Fig. 2. Calculated IE (left panels) and  $b$  (right panels) fitted for six defects in monolayer blue P at different lateral dimensions ( $S$  for  $6 \times 6$ ,  $7 \times 7$  and  $8 \times 8$ ) as functions of  $L_z$  and  $S^{-1/2}$ , respectively: (a) SV; (b) DV-1; (c) DV-2; (d) SW; (e)  $O_p$ ; (f)  $C_p$ . The converged  $IE_0$  has been labeled by the green dash circle.

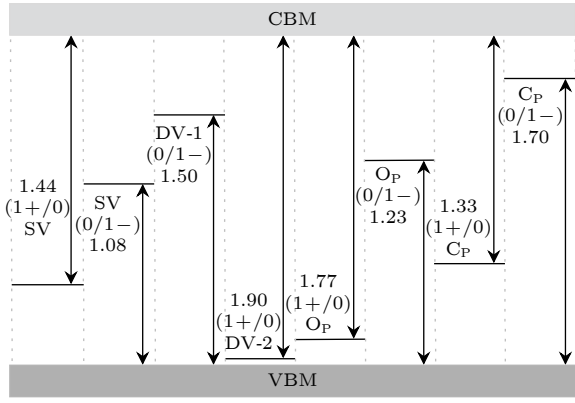


图 3 5 种蓝磷带电缺陷的收敛离化能  $IE_0$ 。水平黑线表示每种缺陷的跃迁能级，浅灰色区域为导带，深灰色区域为价带

Fig. 3.  $IE_0$  of five defects with charged state in blue P. The horizontal black lines indicate the  $\varepsilon(q/0)$ , and the light gray and dark gray areas represent valence and conduction band, respectively.

形成能  $\Delta H_f(q, d)$  决定了缺陷的热力学稳定性和掺杂类型。图 4 为蓝磷的 6 种缺陷在中性和带电情况下的形成能随  $\varepsilon_F$  的变化图。其中，图 4(a) 对应不考虑化学势变化的 SV, DV-1, DV-2, SW 和  $C_P$  5 种缺陷的形成能；图 4(b) 为富 P 和富 O 条件下  $O_P$  缺陷的形成能。在富 O 的情况下， $O_P$  缺陷在中性以及带电状态下的形成能是最低的，这表示 O 元素极易掺杂到蓝磷中，体现了蓝磷在空气中的高度敏感性。此时  $O_P$  缺陷作为受主，在靠近 CBM 处具有最低的形成能 -9.33 eV；而作为施主，在靠近 VBM 处的形成能为 -8.79 eV。而在富 P 的情况

下， $O_P$  缺陷的形成能较高，中性时为 2.20 eV。SW 缺陷在中性状态下也是比较稳定的，形成能为 1.55 eV。对于其他几类缺陷来说，在靠近 VBM 处，SV 的 1+价带电态能量最低 (1.83 eV)；在靠近 CBM 处，SV 的 1-价带电态能量最低 (1.47 eV)；中性状态下 DV-1 缺陷的形成能最大。对于中性状态缺陷的形成能，我们的结果和前人的研究 [26,27,30,32] 相一致。同时，前人的结果也表明，中性状态下  $O_P$  和 DV-1 具有最低和最高的形成能。此外，还考虑了缺陷 DV-1, SV,  $C_P$  和  $O_P$  在更高价态时的情况，发现  $SV^{2+}$ ,  $SV^{2-}$ ,  $C_P^{2+}$ ,  $C_P^{2-}$ ,  $O_P^{2+}$  和  $O_P^{2-}$  的  $IE_0$  值分别为 2.18, 2.20, 2.20, 2.27, 2.22 和 2.40 eV，因此这些点缺陷的更高价态几乎是不可能存在的。然而，如图 4 所示， $DV-1^2$  的离化能为 1.60 eV (小于  $E_g$ )，表明了其存在的较大可能。

### 3.3 蓝磷带电缺陷的电子结构

为了探讨缺陷的电子结构在带电过程中的变化，解释缺陷过渡能级和中性体系中缺陷能级位置的不同，我们选取存在明显带电态的 4 种缺陷 (DV-1,  $O_P$ ,  $C_P$  和 SV)，比较了中性和带电体系的能带 (图 5)。图 5(a) 展示了完美单层蓝磷间接宽带隙能带结构，带隙值为 1.94 eV，这与先前研究结果 [15,23] 非常吻合。如图 5(b)–(e) 所示，DV-1,  $O_P$ ,  $C_P$  和 SV 在中性情况下的带隙分别为 1.69, 1.95, 1.95 和 1.86 eV。需要注意的是，半导体的真实带

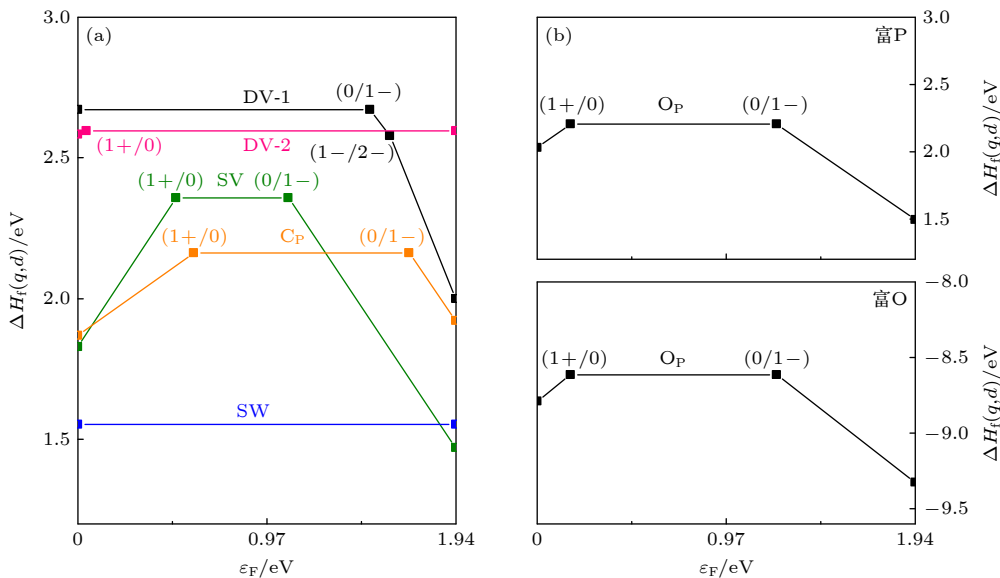


图 4 蓝磷 6 种缺陷态在中性和带电情况下的形成能 (a) SV, DV-1, DV-2, SW 和  $C_P$  缺陷；(b)  $O_P$  缺陷

Fig. 4.  $\Delta H_f(q, d)$  of six defects in blue P under neutral and charged states: (a) SV, DV-1, DV-2, SW and  $C_P$  defects; (b)  $O_P$  defect.

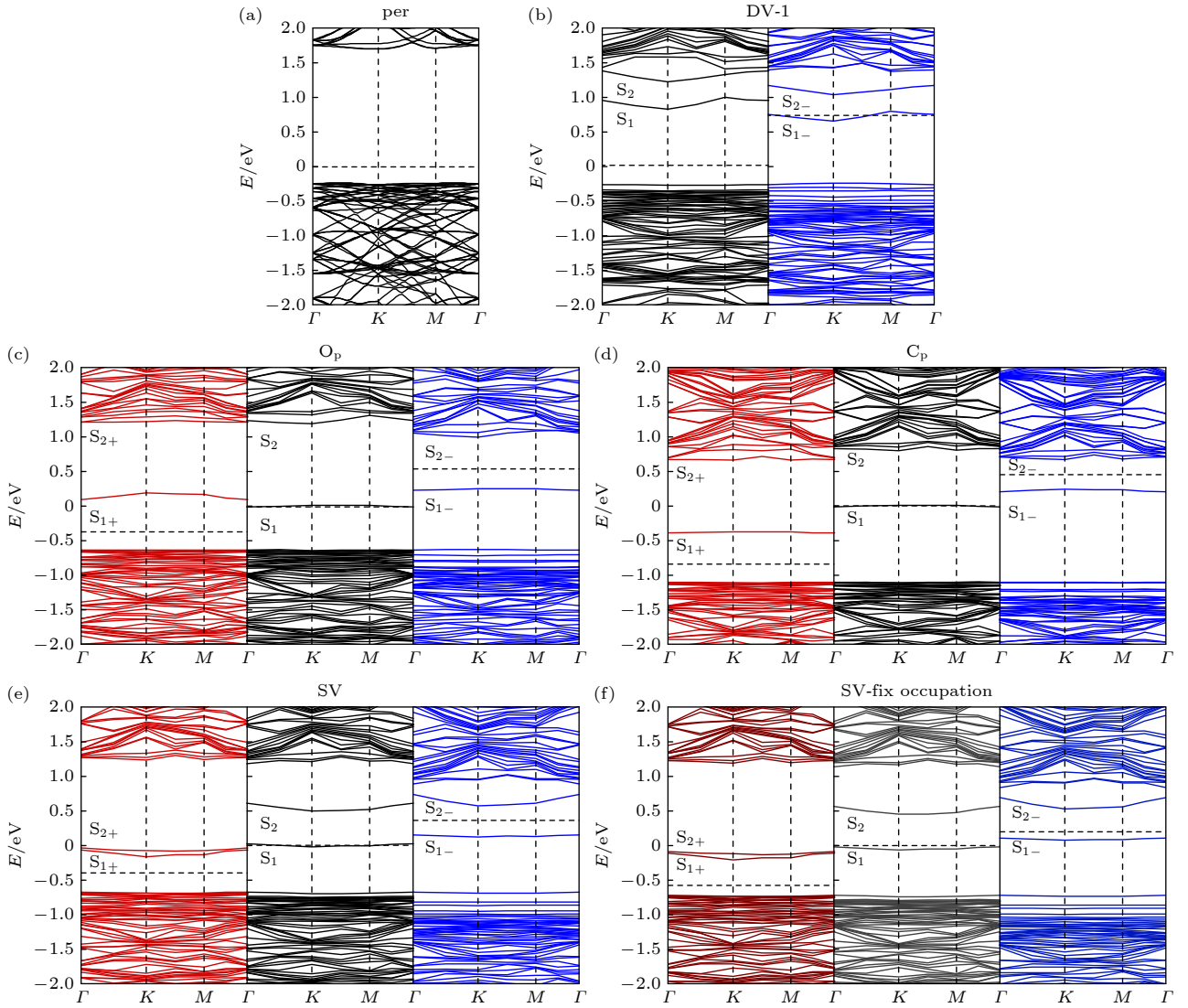


图 5 蓝磷完美和带电缺陷的能带图 (a) 完美蓝磷; (b) DV-1 缺陷; (c) SV 缺陷; (d)  $O_P$  缺陷; (e)  $C_P$  缺陷. 红色实线、黑色实线和蓝色实线分别代表 1+, 0 和 1- 价态的情况, 水平方向的虚线代表费米能级, 0 价态缺陷的费米能级设置为 0, 其他价态的 VBM 与 0 价的对齐

Fig. 5. Band structures diagrams of blue P perfection and defective: (a) Perfect blue P; (b) DV-1; (c) SV; (d)  $O_P$ ; (e)  $C_P$ . Red, black and blue solid lines represent 1+, 0 and 1- states, respectively. The dashed lines in the horizontal direction represent the Fermi level. The Fermi level of the 0 valence defect is set to zero and the VBM of the other valence states is aligned with that of the 0 valence.

隙还跟缺陷密度有关, 在较低的缺陷密度时, 这些局域缺陷态的存在并不意味着导致半导体带隙的显著减小. 如图 5 所示, 以中性体系 VBM 为基准, 带电导致了缺陷能级的移动. 作为受主, DV-1 缺陷带负电时, 缺陷能级相对于 VBM 的位置下移, 而  $O_P$ ,  $C_P$  和 SV 的缺陷能级均上移. 其中, DV-1 的两条缺陷能级  $S_1$  和  $S_2$  在中性状态下均为未占据缺陷能级, 而在 1- 价态下  $S_1$  转变为占据态, 并决定了费米能级位置, 两条缺陷能级相对 VBM 分别下移了 0.20 和 0.21 eV;  $O_P$  的缺陷能级  $S_1$  上移了 0.24 eV, 而缺陷能级  $S_2$  则移动到导带中; 同样  $C_P$

的缺陷能级  $S_1$  上移了 0.22 eV,  $S_2$  上移和导带合并; SV 的两条缺陷能级  $S_1$  和  $S_2$  均上移了 0.13 eV. 作为施主,  $O_P$  缺陷带正电时, 缺陷能级相对 VBM 上移, 而  $C_P$  和 SV 的缺陷能级均下移. 其中  $O_P$  的缺陷能级  $S_1$  相对 VBM 上移了 0.10 eV;  $C_P$  的缺陷能级  $S_1$  下移了 0.38 eV; SV 的两条缺陷能级  $S_1$  和  $S_2$  相对 VBM 分别下移了 0.09 和 0.65 eV. 这些能级的移动, 一方面是带电后结构微变导致的结果, 另一方面则是来源于缺陷能级和 VBM (CBM) 之间的相互作用. 同时, 这种带电导致缺陷态的移动, 使得原本可以认为是浅能级的缺陷转变为深能

级缺陷. 此外, 选取 SV 缺陷体系, 使用固定电子占据的方式考察了中性和带电状态时的能带结构 (如图 5(f) 所示). 发现两种计算方法得到了几乎相同的能带结果, 这验证了两种计算方法的一致性和计算结果的可靠性. 需要注意的是, 单纯向缺陷超胞内加减电荷并不能真实反映缺陷电离后真实体系的能带. 因此, 此部分关于带电体系电子结构的讨论, 主要目的是考察带电体系能级的移动以及电子占据情况. 这对于二维材料的量子缺陷<sup>[40]</sup> 以及电学性能的调控<sup>[41]</sup> 具有一定的理论参考价值.

## 4 结 论

采用基于密度泛函理论的第一性原理计算方法, 建立了单层完美蓝磷及较稳定的 6 种点缺陷结构模型, 并在此基础上通过缺陷的形成能、离化能和电子结构 3 个方面的分析, 系统研究了 6 种带电点缺陷的结构稳定性及电子特性. 6 种缺陷中最稳定的是富 O 情况下的  $O_p^1$  缺陷, 其最小形成能为  $-9.33$  eV. 负的形成能表明 O 原子可以在蓝磷中稳定存在, 也就是说蓝磷很容易被氧化. SV 缺陷的  $IE_0$  最小 (1.08 eV), 说明它最容易电离. 不同带电态的能带计算表明, 缺陷电离使得缺陷能级发生移动甚至消失, 能级的移动, 一方面是带电后结构微变导致的结果, 另一方面则是来源于缺陷能级和 VBM (CBM) 之间的相互作用. 我们关于蓝磷缺陷电子性质的研究结果, 对其在微电子及光电子器件中的潜在应用提供了一定的理论指导.

## 参考文献

- [1] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V, Jiang D, Zhang Y 2004 *Science* **306** 666
- [2] Kourosh K, Ou J Z, Daeneke T, Strano M S, Martin P, Gras S L 2015 *Adv. Funct. Mater.* **25** 5086
- [3] Xu M S, Liang T, Shi M M, Chen H Z 2013 *Chem. Rev.* **113** 3766
- [4] Silvestrelli P L, Ambrosetti A 2018 *Appl. Phys. Lett.* **113** 211603
- [5] Yoo H, Heo K, Ansari M H R, Cho S 2021 *Nanomaterials* **11** 832
- [6] Zhang Z H, Zou X L, Crespi V H, Yakobson B I 2013 *ACS Nano* **7** 10475
- [7] Wang R, Su Y, Yang G H, Zhang J F, Zhang S B 2020 *Chem. Mater.* **32** 1545
- [8] Zhang J H, Guo Y, Li P G, Wang J, Zhou S, Zhao J J, Guo D H, Zhong D Y 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 2199
- [9] Pei W, Zhou S, Zhao J J, Du Y, Dou S X 2020 *J. Mater. Chem. A* **8** 20570
- [10] Pisani L, Montanari B, Harrison N M 2008 *New J. Phys.* **10** 033002
- [11] Han W, Kawakami R K, Gmitra M, Fabian J 2014 *Nat. Nanotechnol.* **9** 794
- [12] Rasool H I, Ophus C, Zettl A 2015 *Adv. Mater.* **27** 5771
- [13] Ma R R, Sun Y, Ge M, Ma C R, Zhang J F 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 8809
- [14] Qiu C, Cao R Y, Wang F, Deng H X 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 083102
- [15] Liu X F, Gao Z B, Wang V, Luo Z J, Lü B, Ding Z, Zhang Z F 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 17055
- [16] Wu Y N, Zhang X G, Pantelides S T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 105501
- [17] Zhu G J, Yang J H, Gong X G 2020 *Phys. Rev. B.* **102** 035202
- [18] 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
- [19] Wang D, Han D, Li X B, Chen N K, West D, Meunier V, Zhang S B, Sun H B 2017 *Phys. Rev. B* **96** 155424
- [20] Wang D 2017 *Ph. D. Dissertation* (Jilin: Jilin University) (in Chinese) [王丹 2017 博士学位论文 (吉林: 吉林大学)]
- [21] Xiao J, Long M Q, Deng C S, He J, Cui L L, Xu H 2016 *J. Phys. Chem. C* **120** 4638
- [22] Xiao J, Long M Q, Zhang X J, Ouyang J, Xu H, Gao Y L 2015 *Sci. Rep.* **5** 9961
- [23] Zhu Z, Tománek D 2014 *Phys. Rev. Lett.* **112** 176802
- [24] Zhang J L, Zhao S T, Han C, Wang Z Z, Zhong S, Sun S, Guo R, Zhou X, Gu C D, Yuan K D, Li Z Y, Chen W 2016 *Nano Lett.* **16** 4903
- [25] Zeng J, Cui P, Zhang Z Y 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 046101
- [26] Safari F, Fathipour M, Goharizi A Y 2020 *Physica E* **118** 113938
- [27] Wang C, You Y Z, Choi J H 2020 *Mater. Res. Express* **7** 015005
- [28] Bai R M, Chen Z, Gou M M, Zhang Y X 2018 *Solid State Commun.* **270** 76
- [29] Sun M L, Chou J P, Yu J, Tang W C 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 17324
- [30] Sun M L, Chou J P, Hu A, Schwingenschlögl U 2019 *Chem. Mater.* **31** 8129
- [31] Sun S Y, Hussain T, Zhang W, Karton A 2019 *Appl. Surf. Sci.* **486** 52
- [32] Zheng H L, Yang H, Wang H X, Du X B, Yan Y 2016 *J. Magn. Magn. Mater.* **408** 121
- [33] Zhang W, Enriquez H, Tong Y, Bendounan A, Kara A, Seitsonen A P, Mayne A J, Dujardin G, Oughaddou H 2018 *Small* **14** 1804066
- [34] Xie J F, Si M S, Yang D Z, Zhang Z Y, Xue D S 2014 *J. Appl. Phys.* **116** 073704
- [35] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [36] Kresse G, Hafner J 1994 *Phys. Rev. B* **49** 14251
- [37] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comp. Mater. Sci.* **6** 15
- [38] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [39] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [40] Nicholas L M, Jim G P, Rebecca J N, Salvy P R, Dougal G M 2017 *Phys. Rev. B* **96** 144106
- [41] Wang D, Li X B, Sun H B 2021 *Nano Lett.* **21** 6298

# Structural stability and electronic properties of charged point defects in monolayer blue phosphorus\*

Ma Rong-Rong<sup>1)</sup> Ma Chen-Rui<sup>1)</sup> Ge Mei<sup>1)2)</sup>  
Guo Shi-Qi<sup>1)</sup> Zhang Jun-Feng<sup>1)2)†</sup>

1) (*School of Physics and Information Engineering, Shanxi Normal University, Taiyuan 030031, China*)

2) (*School of Physics and Electronics Engineering, Hainan Normal University, Haikou 571158, China*)

( Received 6 April 2024; revised manuscript received 17 May 2024 )

## Abstract

As a new two-dimensional material, blue phosphorus has attracted considerable research interest due to its high carrier mobility and large bandgap. Although the structural defects of blue phosphorus have been discussed recently, the charged properties of these defects have not been explored. In this paper, using first-principles calculations based on density functional theory, the six most stable point defects and their corresponding charged states in blue phosphorus are studied, including Stone Wales (SW), single vacancy (SV), two double-vacancy (DV-1 and DV-2) and two substitution defects ( $O_P$  and  $C_P$ ). The converged ionization energy values of charged defects in blue phosphorus are obtained by extrapolating the asymptotic expression of the energy dependent on the cell size. Subsequently, the formation energy values for different charge states are modified to determine their structural stabilities. Finally, their electronic properties are analyzed through band structures. The results suggest that  $SV^{1-}$  is easy to ionize, owing to its lowest ionization energy (1.08 eV). Furthermore, among the defects we are considering,  $O_P^{1-}$  is the most stable charged defect in blue phosphorus, with the lowest formation energy (-9.33 eV) under O-rich chemical potential condition. The negative formation energy indicates that O atoms can exist stably in blue phosphorus, implying that blue phosphorus is easily oxidized. The introduction of defect states will affect the bandgap of blue phosphorus, and the ionization of defects will cause the defect energy levels to shift, leading defects to transition between shallow and deep levels. This study provides theoretical guidance for the application of defect engineering in two-dimensional materials.

**Keywords:** first-principles calculations, blue phosphorus, charged defects, ionization energy

**PACS:** 73.20.Hb, 68.55.Ln, 73.22.-f

**DOI:** 10.7498/aps.73.20240011

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074235).

† Corresponding author. E-mail: zhangjf@sxnu.edu.cn

## 单层蓝磷带电点缺陷的结构稳定性及电子性质

马荣荣 马晨蕊 葛梅 郭世祺 张均锋

### Structural stability and electronic properties of charged point defects in monolayer blue phosphorus

Ma Rong-Rong Ma Chen-Rui Ge Mei Guo Shi-Qi Zhang Jun-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 137301 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240011

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240011>

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

Er<sup>3+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>的局域结构及电子性质的第一性原理研究

First-principles calculations of local structure and electronic properties of Er<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub>

物理学报. 2022, 71(24): 246102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20221847>

三元Nb系和Ta系硼碳化物稳定性和物理性能的第一性原理研究

First-principles calculations of stabilities and physical properties of ternary niobium borocarbides and tantalum borocarbides

物理学报. 2020, 69(11): 116201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200234>

SrSnO<sub>3</sub>作为透明导电氧化物的第一性原理研究

First-principles study of SrSnO<sub>3</sub> as transparent conductive oxide

物理学报. 2023, 72(1): 013101 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221544>

蓝宝石冲击消光晶向效应的第一性原理

Crystal-orientation effects of the optical extinction in shocked Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a first-principles investigation

物理学报. 2020, 69(4): 046201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20190955>

稀土掺杂对LiFePO<sub>4</sub>性能影响的第一性原理研究

First-principles study of properties of rare-earth-doped LiFePO<sub>4</sub>

物理学报. 2021, 70(15): 158203 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210227>

锂离子电池富锂锰基三元材料中氧空位簇的形成: 第一原理计算

Formation of oxygen vacancy clusters in Li-rich Mn-based cathode Materials of lithium-ion batteries: First-principles calculations

物理学报. 2023, 72(7): 078201 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222300>