

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

缺陷与掺杂对物性的调控专题编者按

DOI: [10.7498/aps.72.220101](https://doi.org/10.7498/aps.72.220101)

半导体是现代最重要的材料,在很多前沿研究领域中总能看到半导体的身影。日常生活中,人们使用的各种电子产品(如手机、电脑、电视机等)的核心部件都是由半导体制作。半导体技术也是目前我国“卡脖子”的关键难题之一,其中最核心的问题是缺陷与掺杂。众所周知,本征半导体是无法实际应用的,只有实现了可控掺杂后半导体才能制作实用器件。因此,半导体的缺陷与掺杂一直是科研领域的重要核心问题。

缺陷与掺杂中蕴含着丰富的物理内容。缺陷与掺杂的类型众多,包括原子替代、间隙掺杂、螺旋位错、表面/界面缺陷和原子插层等。这些缺陷与掺杂往往具有不同的物理特性,并且对半导体的电学性质、光学性质、力学性质、热学性质、磁学性质等方方面面都有广泛的影响。通过改变缺陷与掺杂可以实现对材料性能的有效调控,因此,缺陷与掺杂的研究在光伏、光催化、光电、热电、微电子等领域占据着重要地位。半导体的缺陷与掺杂虽然是一个传统的研究方向,但一直活跃在科研前沿。以往相关研究主要集中在其体相的静态性质,随着研究的深入,人们也逐渐从静态研究过渡到对其动力学以及非平衡态的研究,从体相研究扩展到表面、界面、晶粒间界的研究。近年来,除了传统半导体材料,各种新型材料如二维半导体、有机-无机杂化半导体等层出不穷。在这些新型半导体材料中,缺陷与掺杂往往表现出与传统半导体中不同的行为,研究这些新材料中的缺陷与掺杂可能揭示新奇的物理现象和物理机制。这些研究又进一步促进了人们对功能材料的物性调控,因此十分有必要向读者介绍该领域中的前沿研究进展。

受《物理学报》编辑部委托,我邀请了国内若干位活跃于缺陷与掺杂前沿研究的中青年学者撰文,对近年来半导体中缺陷与掺杂的部分热点进行深入的介绍,遂合成了本期专题。这其中既包括对该领域已取得的部分成果以及科研进展的短篇综述,也包括报道最新研究成果的研究论文。从研究内容上看,涵盖了缺陷与掺杂的静态以及动力学研究,探讨了太阳能电池、界面热传导、光电器件、铁磁矿磁性能、金属容器高压储氢中缺陷与掺杂的物理性质以及调控作用等等。受水平及时间所限,本专题所反映的研究现状难免挂一漏万,错失之处恳请各位同仁不吝指正。希望本专题能对国内缺陷与掺杂研究的学术交流做一点贡献。

(客座编辑: 北京理工大学 马杰)

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Preface to the special topic: Modification of material properties by defects and dopants

DOI: [10.7498/aps.72.220101](https://doi.org/10.7498/aps.72.220101)



缺陷与掺杂对物性的调控专题编者按

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 220101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.220101

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.220101>

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

热电材料及应用物理专题编者按

\${suggestTitleEn}

物理学报. 2021, 70(20): 200101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.200101>

面向类脑计算的物理电子学专题编者按

Preface to the special topic: Physical electronics for brain-inspired computing

物理学报. 2022, 71(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.140101>

低维材料的新奇物性专题编者按

Preface to the special topic: Physical electronics for brain-inspired computing

物理学报. 2022, 71(12): 120101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.120101>

固态单量子体系的调控与应用专题编者按

Preface to the special topic: Manipulation and applications of solid-state single quantum systems

物理学报. 2022, 71(6): 060101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.060101>

机器学习与物理专题编者按

Preface to the special topic: Machine learning and physics

物理学报. 2021, 70(14): 140101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.140101>

柔性电子专题编者按

Preface to the special topic: Flexible electronics

物理学报. 2020, 69(17): 170101 <https://doi.org/10.7498/aps.69.170101>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

界面工程调控 GaN 基异质结界面热传导性能研究*

王权杰[#] 邓宇戈[#] 王仁宗 刘向军[†]

(东华大学机械工程学院, 微纳机电系统研究所, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201600)

(2023 年 5 月 16 日收到; 2023 年 7 月 21 日收到修改稿)

GaN 以其宽禁带、高电子迁移率、高击穿场强等特点在高频大功率电子器件领域有着巨大的应用前景。大功率 GaN 电子器件在工作时存在明显的自热效应, 产生大量焦耳热, 散热问题已成为制约其发展的瓶颈。而 GaN 与衬底间的界面热导是影响 GaN 电子器件热管理全链条上的关键环节。本文首先讨论各种 GaN 界面缺陷及其对界面热导的影响; 然后介绍常见的界面热导研究方法, 包括理论分析和实验测量; 接着结合具体案例介绍近些年发展的 GaN 界面热导优化方法, 包括常见的化学键结合界面类型及范德瓦尔斯键结合的弱耦合界面; 最后总结全文, 为 GaN 器件结构设计提供有价值参考。

关键词: GaN, 界面缺陷, 界面热导, 声子输运

PACS: 63.20.-e, 44.20.+b, 65.40.-b, 61.72.-y

DOI: [10.7498/aps.72.20230791](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230791)

1 引言

目前, 通信、雷达、汽车电子、航空航天、核工业、军用电子等领域对高温、高频、大功率芯片和短波光电子器件有着迫切的需求。GaN 作为第三代宽禁带半导体的典型代表, 具有宽禁带、高电子迁移率、高击穿场强等特点, 很好地满足了当前对于高频大功率电子器件的需求。然而, 高频大功率的工作环境以及封装技术的限制使得大量的焦耳热积聚在 GaN 沟道内, 即产生自热效应^[1]。据报道, 最新的金刚石衬底 GaN 高电子迁移率晶体管(HEMT) 的近节点热流密度可以达到太阳表面热流密度的 10 倍以上^[2]。节点温度升高将会直接影响器件的可靠性和运行速度, 导致栅极电流崩塌、载流子迁移率下降等现象。

GaN HEMT 节点的热能通过衬底散出, 大体需要经历三个热阻: GaN 器件层本身的热阻、衬底的热阻、GaN 和衬底之间的界面热阻。因此, 提高

GaN 器件散热性能主要包括两个方案: 一个是采用更高导热率的衬底材料; 另外一个是减小 GaN 和衬底之间的界面热阻^[3]。随着晶体管尺寸越来越小, 内部界面数量越来越多, 界面热阻在 GaN 器件总热阻中的占比越来越大。例如, 实验和理论研究发现, 以 SiC 为衬底的 GaN HEMT 沟道温度可以达到 115 °C, 其中近一半温升归因于 GaN 与衬底之间的界面热阻^[4]。因此, 减小 GaN 与衬底之间的界面热阻对于解决 GaN 功率器件散热难题至关重要。

界面热阻又称 Kapitzal 阻值 (R , 与界面热导互为倒数), 它是由界面两侧原子振动失配造成的, 具体表现为界面处温度产生跳变, 其阻值大小由界面温差 ΔT 与通过界面的热流密度 J 的比值表示, 即 $R = \Delta T/J$ 。在微纳尺度, 当界面特征尺寸与载流子(电子或声子)的平均自由程接近时, 界面热阻将会表现出明显的界面微观结构依赖性, 如界面缺陷、界面粗糙度、界面形貌、晶格取向以及界面结合方式等都会影响界面热输运。GaN 外延生长

* 国家自然科学基金(批准号: 52150610495, 52206080) 和上海市科委科技基金(批准号: 21TS1401500, 22YF1400100) 资助的课题。

同等贡献作者。

† 通信作者。E-mail: xjliu@dhu.edu.cn

过程中,由于缺乏同质衬底,在其界面处普遍存在各种缺陷,图1依次展示了界面非晶层^[5]、晶格位错^[6]、应力^[7,8]、空隙^[9]。相较晶体结构,界面非晶层除了具有较低的热导率($< 1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)^[10],其无序的原子排布会显著地增加界面区域的声子散射,诱发声子局域化等现象。例如,通过非平衡态分子动力学模拟,研究发现在GaN/AlN界面处引入4 nm厚非晶层,其界面热导由理想光滑界面的546 MW·m⁻²·K⁻¹降至149 MW·m⁻²·K⁻¹^[11]。当然,对于界面两侧原子振动失配或质量差别较大的情况,适当控制界面非晶层厚度及混合形式可能对界面突变的材料属性起到缓冲作用,减少声阻失配,从而提高界面热导^[12]。晶格位错由晶格常数和晶体取向不匹配引起,实验研究发现,在GaN界面处原子位错密度通常在 10^7 — 10^{10} cm^{-2} ^[13]。这些位错缺陷除了会恶化GaN器件的电学和光学特性,也会充当散射点改变载流子的透射和反射行为,影响界面热传输。界面应力具有温度依赖性,例如在GaN/SiC界面,常温下GaN一侧受压,SiC一侧受拉,而热膨胀系数的差异导致生长完成后的降温过程中GaN变得受拉^[7]。通常,应力会改变原子间作用力常数,引起声子谱频移,增加非简谐性等。金刚石具有极高的热导率($> 2000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$),被认为是解决GaN器件散热最具潜力的衬底材料,然而在GaN/金刚石界面处的金刚石纳米晶体其热导率只有数十W·m⁻¹·K⁻¹,远小于金刚石的

本征导热率^[14]。通过高分辨率扫描电子显微镜,Yates等^[9]发现GaN/金刚石界面粗糙且存在大量空隙,这些空隙是GaN在高温(700 °C以上)的成核生长环境中被氢离子刻蚀产生的。根据传热学,对流传热的效率要低于热传导,因此,界面空隙会产生额外的界面热阻。

除了上述界面缺陷,界面的结合方式也是影响GaN界面热传输的一个重要因素,尤其在二维电子器件领域,GaN作为一种衬底材料逐渐受到关注。通常,二维材料与衬底之间依靠范德瓦尔斯键连接,这种结合方式一方面可以不受晶格失配约束,减少界面缺陷;另一方面材料间具有较好的兼容性,可以实现性能互补。例如,将二维材料与宽带隙半导体集成可以发挥二维材料良好的静电栅极控制能力和宽禁带半导体高击穿场强优势^[15]。然而,与化学键结合的界面相比,范德瓦尔斯键连接的界面结合力较弱,导致界面两侧声子的耦合强度也较低。弱耦合机制对于声子输运存在多方面的影响:一方面可以减少二维体系内的声子散射,有利于保持二维材料的本征属性;但另一方面弱耦合也会在二维材料与衬底间产生巨大界面热阻^[16]。大量研究显示,范德瓦尔斯异质界面热导普遍低于100 MW·m⁻²·K⁻¹^[17]。通过分子动力学模拟,研究发现MoS₂/GaN界面热导仅约为7 MW·m⁻²·K⁻¹^[18],这几乎和已经报道的化学键结合界面的最低值相当(Bi/金刚石^[19],~8.5 MW·m⁻²·K⁻¹)。因此,减少

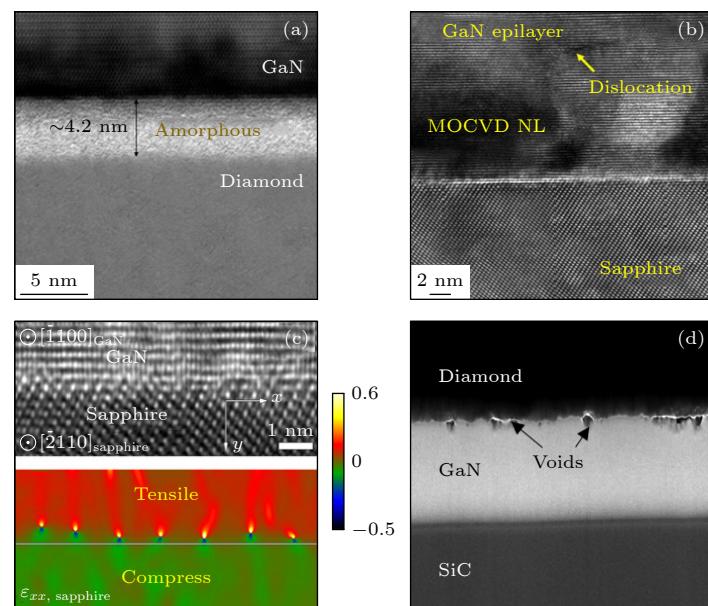


图1 各种GaN界面缺陷 (a) 界面非晶层^[5]; (b) 原子位错^[6]; (c) 应力^[7,8]; (d) 空隙^[9]

Fig. 1. Various types of interfacial defects in GaN: (a) Interfacial amorphous layer^[5]; (b) atoms dislocation^[6]; (c) strain^[7,8]; (d) voids^[9].

范德瓦尔斯异质界面热阻对于GaN基二维电子器件的应用具有重要现实意义。此外，界面原子连接的方式也会影响界面热导。例如，在GaN/Al界面，Zhou等^[20]发现由于不同原子间结合强度不同，Al—N连接的界面热导为172 MW·m⁻²·K⁻¹，而Al—Ga连接的界面热导仅为102 MW·m⁻²·K⁻¹。

本文首先介绍了常见的GaN界面缺陷及其对界面热导的影响；然后介绍了界面热导研究方法，包括理论分析和实验测量；接着结合具体案例介绍了近些年报道的GaN界面热导优化方法，其中，除了常见的化学键结合的界面外，还介绍了范德瓦尔斯键结合的弱耦合界面；最后是对全文的总结。

2 界面热导研究方法

2.1 理论研究方法

在半导体和绝缘体内，声子是主要的热载流子，而在金属内，电子和声子同时存在^[21]。当热流过GaN/金属界面时，金属一侧的电子和声子会相互作用，导致金属内电子温度和声子温度不相等，此时需要考虑电声耦合对界面热传输的影响。由于GaN的衬底以半导体为主，所以主要讨论界

面对声子部分的影响。根据Landauer公式^[10]，当热流从材料A穿过界面流向材料B时，界面热导G可以量化为不同频率声子贡献的累加，即

$$G = \frac{1}{2\pi S} \int \bar{\hbar}\omega \frac{\partial f(\omega, T)}{\partial T} D_A(\omega) v_A(\omega) \xi_{A \rightarrow B}(\omega) d\omega, \quad (1)$$

其中，S表示界面接触面积； $\bar{\hbar}$ 为约化普朗克常数；f为玻色-爱因斯坦分布函数； D_A 和 v_A 为声子的态密度和群速度，它们是材料的本征属性，可以通过晶格动力学计算获取； ξ 为声子透射系数。由(1)式可知，预测界面热导最关键的一步是获取正确的声子透射系数。

2.1.1 连续性模型

声学失配模型(acoustic mismatch model, AMM)和扩散失配模型(diffuse mismatch model, DMM)是两个最早用于预测界面声子透射的解析模型。AMM假设界面为一个光滑平面，声子在界面处的反射和透射遵循Snell定律，即 $\sin\theta_1/v_1 = \sin\theta_2/v_2$ ，如图2(a)所示。声子的透射系数取决于界面两侧材料的声学阻抗(质量密度 ρ ×声速 v)，具体形式如下：

$$\xi_{A \rightarrow B} = 4\rho_A v_A \rho_B v_B / (\rho_A v_A + \rho_B v_B)^2. \quad (2)$$

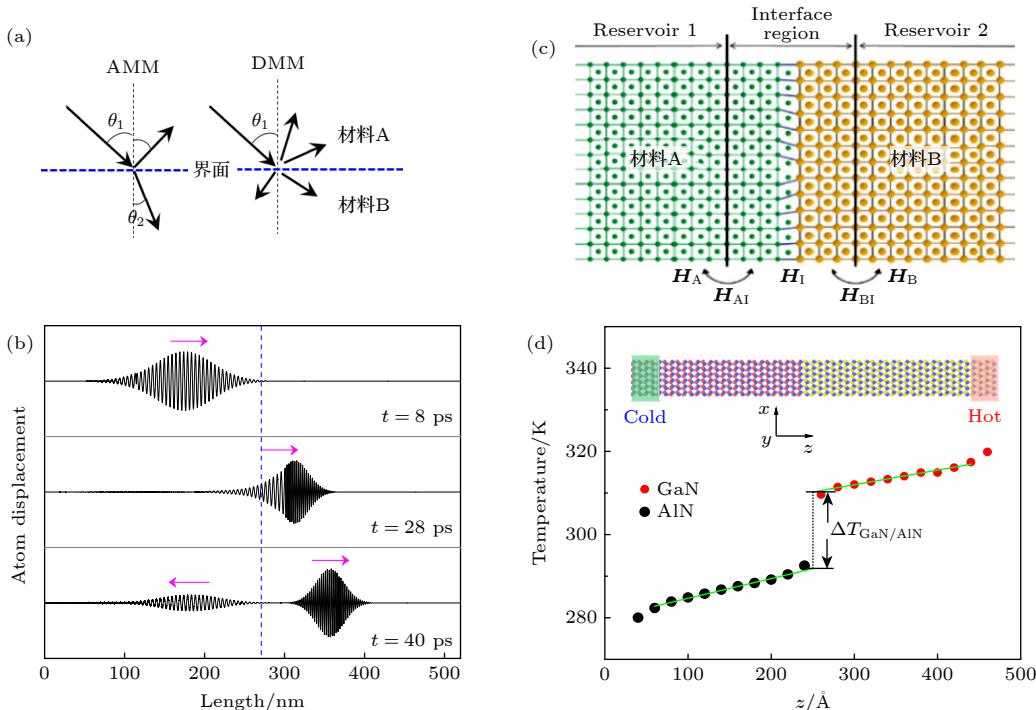


图2 界面热导研究方法 (a) AMM 和 DMM 模型; (b) 声子波包法; (c) 原子格林函数法; (d) 分子动力学方法

Fig. 2. Study methods for interface thermal transport: (a) AMM and DMM models; (b) phonon wave packet method; (c) atomic Green's function method; (d) molecular dynamics method.

相反, DMM 假设声子在界面处完全发生漫反射, 声子的透射系数与入射角度、偏振方向无关, 仅取决于界面两侧材料的声子态密度 D . 具体形式如下:

$$\xi_{A \rightarrow B} = \frac{\sum_j D_B v_{B,j}}{\sum_j D_A v_{A,j} + D_B v_{B,j}}. \quad (3)$$

由上述可知, AMM 和 DMM 对于声子透射的描述属于两个极端假设, 而实际上, 声子在穿过界面时镜面反射和漫反射同时存在. 例如根据 Ziman 等 [22] 的推导, 镜面反射率与界面粗糙度和入射声子波长都有关. 另外, 这两种模型没有考虑界面原子细节, 只是基于界面两侧材料的声子特性来计算声子透射系数. 实验 [23] 和理论 [24] 研究表明, 界面区域的振动模式与块体材料内的振动模式具有明显差异, 存在特殊的界面声子模式. 目前, AMM (DMM) 主要在低温 (高温) 下对界面热导进行粗略的估计 [25].

2.1.2 声子波包方法

声子波包法同样可以获取声子的透射系数, 其核心思想是在界面一侧施加某个特定模式的扰动, 然后监控该扰动在界面处的传播过程. 每个声子波包可以看作是一系列波矢邻近的平面波叠加而成, 波包的初始化原子位移 u 定义如下:

$$u = \frac{A}{\sqrt{m}} \epsilon \exp[i\mathbf{k}_0(z_l - z_0) - \omega t] \times \exp[-(z_l - z_0)^2/\gamma^2], \quad (4)$$

其中, A 表示波包振幅; m 表示原子质量; z_l 表示第 l 个元胞的位置, z_0 表示波包的中心位置; γ 为波包展宽; \mathbf{k}_0 为波包的波矢; ϵ 为波包所对应的振动模态矢量, 决定单个元胞内原子振动方式. 波包的初始化速度可以通过初始化原子位移的时间求导得到. 波包构建完成后, 使其从界面一侧发射并以一定速度向前传播, 当与界面碰撞后发生散射行为, 如图 2(b) 所示. 一部分波包能量穿过界面, 一部分被界面反弹回来. 根据穿过界面能量与入射波包总能量的比值就可以确定声子的透射系数. 该方法不需要任何散射机理假设, 可以直观地观察到声子在不同界面形貌时的散射画面. 缺点是为了避免其他模态干扰, 需要将温度控制在 0 K 附近. 这也就意味着无法考虑温度对界面热导的影响, 因此声子在界面的透射基本属于简谐作用范畴.

2.1.3 原子格林函数法

原子格林函数法是另外一种基于简谐作用下的界面热导研究方法. 该方法需要给定异质结原子分布及原子间作用势, 通过求解简谐近似下的声子动力学方程可以获取界面处声子透射系数. 原子格林函数 \mathbf{G} 是指原子体系对微小扰动的响应函数, 其数学形式为

$$(\omega^2 \mathbf{I} - \mathbf{H}) \mathbf{G} = \mathbf{I}. \quad (5)$$

其中, \mathbf{I} 是单位矩阵; \mathbf{H} 是原子体系的简谐矩阵, 里边包含原子间作用力常数. 由于整个原子体系的 \mathbf{H} 维度过高, 一般将异质结界面模型划分为三部分 (图 2(c)), 中间界面区域和界面两侧半无限区域. 此时, \mathbf{H} 拆分为五部分, 界面两侧半无限区域矩阵 ($\mathbf{H}_A, \mathbf{H}_B$)、中间界面区域矩阵 (\mathbf{H}_I)、界面与两侧连接区域矩阵 ($\mathbf{H}_{AI}, \mathbf{H}_{BI}$). 在探究界面问题时, 通过对感兴趣的 \mathbf{H}_I 矩阵求逆就可以得到相应的格林函数, 频率相关的声子透射系数可以表示为

$$\xi(\omega) = \text{Tr}[\Gamma_1 G \Gamma_2 G^\dagger], \quad (6)$$

其中, $\Gamma = i(\Sigma - \Sigma^\dagger)$, Σ 表示界面两侧半无限区域引起的自能 (self-energy) 矩阵.

2.1.4 分子动力学方法

分子动力学方法可以将晶格振动的简谐和非简谐项同时考虑在内, 因此可以探究温度、界面微观结构等对界面热传输的影响. 在研究界面热导问题时, 应用最多的是非平衡态分子动力学方法. 该方法模拟实验测量, 在界面两侧分别施加一个热源和冷源, 在温差驱动下, 热流会从高温端流向低温端. 由于界面热阻的存在, 在界面处产生一个明显的界面温差, 如图 2(d) 所示. 根据前边提到的界面热阻定义就可以得到相应的界面热阻值. 分子动力学方法除了可以做定性分析, 近些年基于该方法也发展出一些定量化分析界面热输运的方法. 例如, Saaskilahti 等 [26] 通过采集非平衡态下界面两侧原子的运动速度、力常数等推导出的热流谱分析公式可以量化出不同频率声子对界面热导的贡献. 目前, 已有不少与界面热输运相关的研究借助该方法给予了合理解释, 如热整流效应 [27]、温度效应 [28]、界面原子扩散 [29] 以及非简谐作用 [30] 对界面热导影响. 从晶格动力学出发, Gordiz 和 Henry [31] 进一步将界面热导分解到各个模态上. Gordiz [24] 根据不同模态在界面热输运中的参与程度, 将振动模态

分为扩展模态、部分扩展模态、孤立模态和界面局域化模态。通过量化分析,发现数量占比最少的界面局域化声子模式对界面热导贡献最高效,例如,在 Si/Ge 界面,占全部声子模态数量不足 0.1% 的界面声子模式(12—13 THz)对界面热导的贡献达到 15%^[32]。此外, Zhou 与 Hu^[33] 和 Feng 等^[34] 基于非平衡态分子动力学模拟和时域直接分解方法也发展了相应的谱分析方法。Zhou 与 Hu^[33] 通过考虑三阶力常数,量化了二声子散射和三声子散射对界面热导的贡献。Feng 等^[34] 发现 Si/Ge 的界面声子模式可以作为连接 Si 和 Ge 声子模态的桥梁,并使非弹性散射在界面热导中的贡献超过 50%。近期, Feng 等^[35] 通过谱分解还获得了各个模态的温度分布,发现在界面热输运过程中,不同模态声子之间存在明显的非平衡现象。

值得注意的是,分子动力学模拟的准确与否很大程度上取决于势函数能否正确描述原子间作用力。对于界面处原子间作用力,目前主要利用混合法则或 Lennard-Jones 势描述,这仍是一种比较粗糙的方法。因此,寻找更加准确的界面势函数对于探究界面热输运问题显得尤为重要。近些年,机器学习的出现为势函数的开发提供了一个新的思路,通过训练,它可以建立原子构型和势能面之间的映射关系。可惜的是,目前针对单一材料的机器学习势函数已有不少报道,但对于界面间原子作用力的势函数还很有限。近期,利用第一性原理结合深度神经网络,作者和合作者们开发了一个可以准确描述 GaN/AlN 界面的势函数^[36],并利用该势函数探究了界面原子扩散和原子混乱对界面热导的影响。另外,通过该势函数得到的 GaN, AlN 及其合金的弹性模量、热导率与实验测量和第一性原理计算结果都吻合很好。

2.2 实验测量方法

相较宏观尺寸的热流和温度测量, GaN 功率器件由于其纳米级别的薄膜厚度以及复杂的界面微观结构给实验测量带来很大的困难。下面介绍两种近来比较常用的界面热导测量方法。

2.2.1 时域热反射法

时域热反射法是目前最常见的 GaN 界面热导测量手段。该方法通过测量样品表面反射率随温度的变化来预测热特性,实验中样品表面通常需要涂上一层金属 Al 膜作为传感层。其基本原理是从激光振荡器发射一束单色激光脉冲,经偏振分束器后分为泵浦光束和探测光束。前者用于加热样品表面,后者通过一定机械延迟测量样品表面在很短扩散时间内的温度或者反射率变化。如图 3(a) 所示,在 0 时刻一束脉冲激光打在样品表面的 Al 传感层导致其受热温度迅速升高(黑色线)。加热结束后,Al 膜表面热量会逐渐渗入 GaN 材料内部,然后经界面流向衬底。在该过程,样品表面温度会逐渐下降(红色线),而温度下降的速度与材料本征热导率、界面热导等存在数学关系。通过控制实验中两束激光脉冲的时间延迟,采集不同时刻的样品表面温度,然后将这些实验数据点利用求解热扩散模型的解进行拟合,便可以得到 GaN 薄膜热导率、界面热导等热物性。该方法结构简单,适用于表面粗糙度 $< 15 \text{ nm}$ 的光学光滑样品,对于光学粗糙样品,需要将泵浦光和探测光进行光谱分离,以便利用高效滤光片消除反射泵浦光。目前利用该方法已经成功测量了 GaN/金刚石^[37], GaN/SiC^[38], Ga₂O₃/SiC^[39] 和 GaN/sapphire^[40] 等的界面热导。

通常,时域热反射法需要对样品表面的反射率、脉冲能量、激光焦斑大小和测量时间等因素进

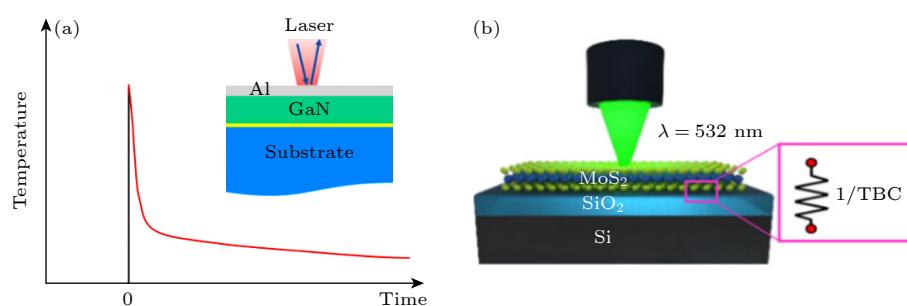


图 3 界面热导实验测量方法 (a) 时域热反射法; (b) 拉曼法测 MoS₂/SiO₂ 界面热导^[45]

Fig. 3. Experimental measured methods for thermal boundary conductance: (a) Time-domain thermo-reflectance method; (b) MoS₂/SiO₂ thermal boundary conductance measured by Raman method^[45].

行校准和补偿, 以保证测量结果的准确性和可靠性; 另外测量中涂上的一层金属膜可能引入额外的接触热阻, 增加了实验的不确定度, 这一定程度上限制了该方法的应用^[41].

2.2.2 拉曼法

对于二维电子器件的界面热导测量可以借助拉曼法, 如图 3(b) 表示 MoS₂/SiO₂ 界面热导的测量. 该方法主要通过分析材料的拉曼光谱中的拉曼峰频移和强度来获得材料中不同热传导机制的信息. 受样品制备方法、质量以及激光波长和能量等影响, 测温前需要标定样品的温度系数, 建立峰频和温度之间的关系, 然后根据实际测得峰频来计算温度. 早期拉曼法最先用来测量二维、三维材料的本征热导率, 例如 MoS₂/SiO₂^[42–44], MoS₂/AlN^[45], WSe₂/SiO₂^[46]. 因为其非接触性、可穿透性高、高空间分辨率(约 1 μm)、可区分不同材料等特点被广泛应用. 对于衬底支撑的 MoS₂, 可以根据柱坐标下 MoS₂ 内的热扩散方程获得温度(T) 分布:

$$\frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \frac{dT}{dr} \right) - \frac{g}{\kappa_s t} (T - T_a) + \frac{Q}{\kappa_s} = 0, \quad (7)$$

其中, g 为 MoS₂ 和基底之间的界面热导; κ_s 是 MoS₂ 的热导率; t 是 MoS₂ 的厚度; T_a 是环境温度; Q 是等效体积热源, 表示为 $Q = q_0 e^{-r^2/r_0^2}/t$, q_0 是光束光斑中心处单位面积吸收激光功率的峰值. 利用两组不同激光光束尺寸 r_0 得到的 MoS₂ 的温升和激光总吸收功率之间的关系可解耦计算出 g 和 κ_s .

需要注意的是, 光热拉曼方法存在一定的实验误差, 这些误差可能是由于对样品光吸收的测量不准确, 激光光斑尺寸校准的不确定性, 或不可避免地由周围环境的散热和样品支撑区域的界面热导造成.

3 GaN 化学键界面热导调控

3.1 添加界面缓冲层

如上文所述, 造成 GaN 界面出现各种缺陷的一个主要原因是界面两侧材料晶格失配. 因此, 最先想到的就是能否在界面处引入第三种材料, 使其晶格常数介于 GaN 与衬底材料的晶格常数之间, 从而对突变的晶格常数起到缓冲作用. 事实证明, 在 GaN 与衬底之间添加缓冲层确实可以改善 GaN 界面及外延层生长质量. 例如, 在 GaN 与 SiC 衬

底之间添加 AlN 缓冲层不仅可以提高界面处 Ga 原子的浸润性, 而且可以释放掉由于晶格失配产生的应力, 从而减少 GaN 界面缺陷^[47]. Tanaka 等^[48]研究发现, 当 GaN/SiC 界面引入 1.5 nm 厚的 AlN 缓冲层后, GaN 外延层中的位错密度可以降至 10^7 – 10^8 cm⁻². 此外, 缓冲层还可以作为刻蚀阻挡层, 对 GaN 外延层起到保护作用. 例如, 为了使 GaN 免受金刚石反应器内氢离子的刻蚀, 在 GaN/金刚石界面处通常会插入 SiN 缓冲层^[9,38,49].

根据界面热导提高原理, 这里将缓冲层分为两类, 一是增加界面的结合强度; 二是增加界面两侧的振动耦合. Yates 等^[9] 用时域热反射法分别测量了 GaN/金刚石直接生长与分别使用 AlN 和 SiN 作为其缓冲层时的界面热阻, 结果如图 4(a) 所示. 直接生长时, 发现界面粗糙度高且伴随着大量空隙, 界面热阻高达 $41.4 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{GW}^{-1}$. 而使用 AlN 和 SiN 作为缓冲层时, 界面缺陷明显减少, 界面热阻分别降至 18.2 和 $9.5 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{GW}^{-1}$. 相较 AlN, SiN 缓冲层通过在 GaN 与金刚石界面处形成 Si—C—N 层使得界面结合强度增强, 因此界面热阻更小. 类似, Field 等^[37] 在 GaN 与金刚石之间选用 AlGaN 作为缓冲层的同时, 又在金刚石与 AlGaN 缓冲层之间插入了一个 SiC 薄层, 发现 SiC 与金刚石之间由于 C 键的作用界面黏附力变得更强, 从而使得更多声子透过界面, 测得的界面热阻也从 107 降至 $30 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{GW}^{-1}$. 除了借助缓冲层, 实验上使用自组装单层^[50](self-assembled monolayer)、压力控制^[51]、调节表面终端^[52](surface termination) 等方法也可以起到提高界面结合强度的效果.

相比第一类方法, 通过增加界面振动耦合来提高界面热导主要为理论和模拟研究. 早期, English 等^[53] 通过分子动力学模拟结合理论分析探究了缓冲层原子质量对固体/固体界面热导的影响. 结果显示, 当缓冲层的原子质量为界面两侧原子质量的算数平均值时界面热导提高最多. 利用相同的模型, Polanco 等^[54] 则认为当缓冲层的原子质量为界面两侧原子质量的几何平均值时, 界面热导最高. 然而, 在他们的研究中缓冲层都假设为单原子体系, 即每个原胞内只有一个原子. 而在实际应用中, 常见的 GaN 缓冲层如 AlN, SiN, AlGaN 等为多原子体系, 因此缓冲层内部不仅包括声学声子还包括光学声子. 近期, Lee 和 Luo^[55] 通过模拟探究了缓冲层为多原子体系时对 GaN/SiC 界面热导的

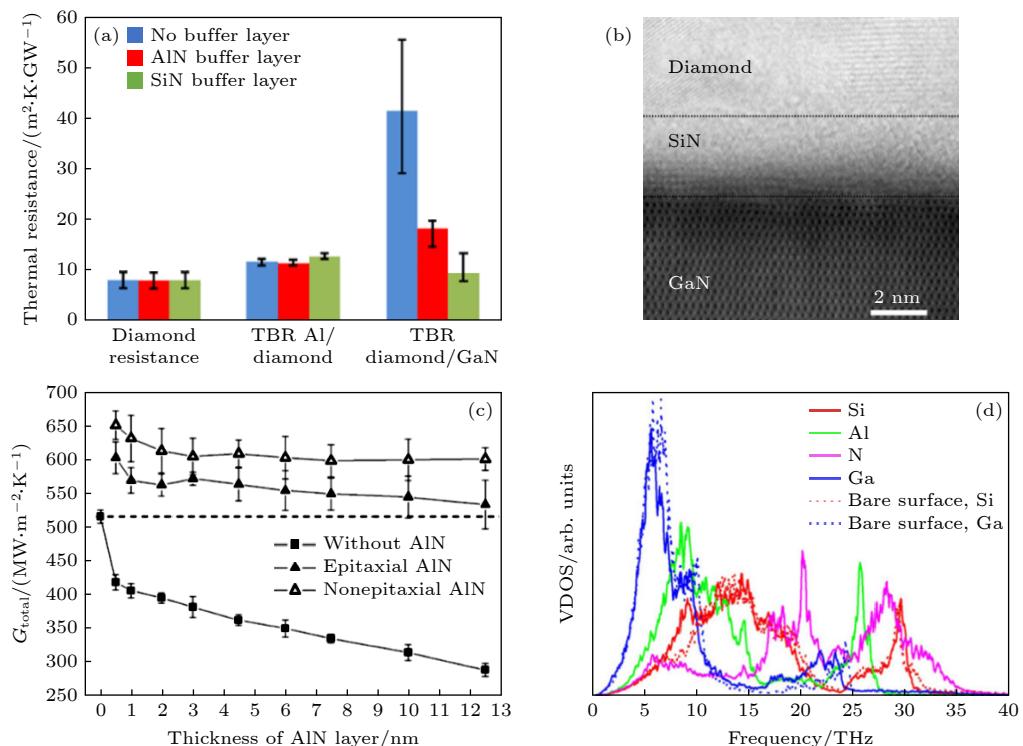


图 4 (a) 利用时域热反射法测量的 GaN/金刚石、GaN/AlN/金刚石、GaN/SiN/金刚石界面热导^[9]; (b) 高分辨率 TEM 下观测到的 GaN/SiN/金刚石界面图象^[9]; (c) GaN/SiC 界面热导与外延和非外延 AlN 插层厚度的关系, 虚线表示非外延插层厚度为 0 时的界面热导^[56]; (d) 对比 GaN/SiC 界面有一个元胞厚的非外延 AlN 插层(实线) 和没有 AlN 插层(虚线) 时的声子态密度^[56]

Fig. 4. (a) Measured interfacial thermal resistance for GaN/diamond, GaN/AlN/diamond, and GaN/SiN/diamond interfaces by the time-domain thermo-reflectance technique^[9]; (b) high-resolution TEM image for GaN/SiN/diamond interface^[9]; (c) interfacial thermal conductance between GaN and SiC with epitaxial or non-eпитaxial AlN interlayer as a function of AlN thickness. The dashed line refers to the non-eпитaxial interface that with no interlayer^[56]; (d) comparison of vibrational density of states of GaN/SiC interface with 1 unit cell non-eпитaxial AlN interlayer (solid lines) and bare (dotted lines) GaN/SiC interface^[56].

影响。结果显示, 与单原子体系不同, GaN/SiC 界面热导不仅与缓冲层元胞整体的质量有关还与元胞内原子间的相对质量有关。通过分析原子的振动频谱, 发现元胞内原子的相对质量变化会引起光学峰的移动。调整元胞内原子间的相对质量可以使缓冲层同时与 GaN, SiC 具有较好的振动耦合, 进而起到桥接界面两侧振动模态的作用。通过测试众多的Ⅲ-V 族化合物, Lee 发现 AlN 对 GaN/SiC 界面热导的提高效果最显著, 约为 27%。这一结果与 Hu 等^[56]的计算结果一致, 如图 4(c) 所示, 相较没有缓冲层的 GaN/SiC 界面, 无论外延(GaN 和 SiC 侧面原胞数相等)还是非外延(侧面原胞数取 GaN 和 SiC 晶格常数的最小公倍数)连接的情况, 界面热导都有显著提高。从原子的振动频谱看(图 4(d)), Al 原子的声学(光学)峰刚好位于 Ga 原子与 Si 原子的声学(光学)峰之间, 这使得原先一些无法直接从 GaN 进入 SiC 内的声子模态可以先进入 AlN 缓冲层, 然后从 AlN 再进入 SiC。

界面热导除了与缓冲层的质量有关, 缓冲层的厚度、截止频率、质量分布形式都会影响界面热导。从 Hu 等^[56]的研究可以看出(图 4(c)), AlN 厚度越小界面热导提高越明显。Chen 和 Zhang^[57]认为当缓冲层的截止频率接近两种材料的较小截止频率时, 将有助于高频声子的传输。借助一维原子链模型, Xiong 等^[58]发现质量渐变的缓冲层可以更好地减少界面两侧原子的振动失配, 同时其模糊的边界可以避免常规缓冲层内由于声子多重散射产生的声子干涉影响, 因此界面热导增强效果更显著。另外, 缓冲层的质量渐变形式, 如线性渐变还是指数渐变也会影响界面热导。具体的缓冲层设计准则可以参考最近 Ma 等^[59]的综述文章。

3.2 图形化界面形貌

界面形貌图形化处理是另外一种有效的 GaN 界面热导优化方法。首先, 利用该方法同样可以起到减少界面缺陷的效果。例如, 早在 2002 年, Yun

等^[60]使用表面有凹坑的 SiC 衬底外延 GaN, 发现 GaN 外延层的位错密度可以降低 1 个数量级 (10^9 cm^{-2}). 同年, Neudeck 等^[61]利用表面有台面图案的 SiC 衬底外延 GaN 衬底同样起到了降低 GaN 外延层位错密度的效果. 而通过图形化界面形貌提高界面热导类似于宏观热交换器中阵列分布的翅片, 根本原理是增加界面的有效接触面积. 2011 年, Hu 等^[56]最先使用分子动力学模拟在 GaN 与 SiC 界面处构建了纳米柱 (nanopillars) 交错排列的界面形貌. 计算结果显示, 图案化处理的界面热导相较平整界面可以提高 50%. 2013 年, Zhou 等^[20]根据分子动力学模拟结果推导了 GaN/Al 界面热导与界面形貌之间的解析关系, 发现界面热导与界面接触面积间存在线性相关性. 类似, Lee 等^[62]利用一阶射线追踪方法结合分子动力学模拟分析了纳米结构界面处声子的入射和透射, 以及界面矩形纳米柱特征尺寸对 GaN/SiC 界面热导的影响. 通过多尺度分析提供了一个优化界面微观结构、提高界面热导的一般性方法, 并将 GaN/SiC 的界面热导提高 42%. 近期, Tao 等^[63]在 GaN/金刚石界面构建了类似的纳米柱结构, 如图 5(a) 所示, 发现界面热导提升超过 80%. 在他们的工作中系统地探究了纳米柱几何尺寸变化, 如长度、截面尺寸、形状、密度、排布方式等对界面热导的影响, 为后续 GaN 界面几何形貌的优化设计提供了重要参考. 另外,

他们还发现在 GaN 与金刚石之间添加单层石墨烯缓冲层可以使靠近界面区域的 GaN 层激发出新的振动模式或界面模式 (图 5(a) 红色箭头表示新的振动峰), 从而使界面热阻进一步降低了大约 33%.

除了理论和模拟研究外, 最近, Lee 等^[64]借助光刻技术在 Si/Al 界面成功制备了不同尺寸和形貌的纳米柱结构, 如图 5(b) 所示. 因为用图形化界面方法提高界面热导需要保证界面的高质量生长, 否则界面缺陷对界面热导产生的负面影响将会抵消由界面面积增加带来的正面影响. Si/Al 界面由于具有比较成熟的制备工艺, 可以减少界面缺陷, 所以 Lee 等^[62]选用了 Si/Al 界面作为研究对象而非之前理论分析中的 GaN/SiC. 图 5(b) 展示了用时域热反射法测量的不同纳米柱间距 (15, 57, 104, 148 nm) 和长度 (30, 50, 64 nm) 下的 Si/Al 界面热导. 相较平面界面 (水平实线), 界面引入纳米柱后界面热导均显著提高. 而且, 界面间距越小或纳米柱长度越大界面热导提高越明显, 这一趋势和之前的理论和模拟结果基本一致, 即界面接触面积越大界面热导提高越显著. 值得注意的是, 与 Lee 等^[62]之前基于扩散理论推导的理论结果 (图 5(b) 中虚线所示) 相比, 实验测量结果普遍小于理论预测结果, 尤其在小间距范围时. Lee 等^[62]将这一现象归结为两个原因: 1) 在低频区间, 长波声子存在弹道运输现象, 其透射率不会受界面形貌影响, 这与

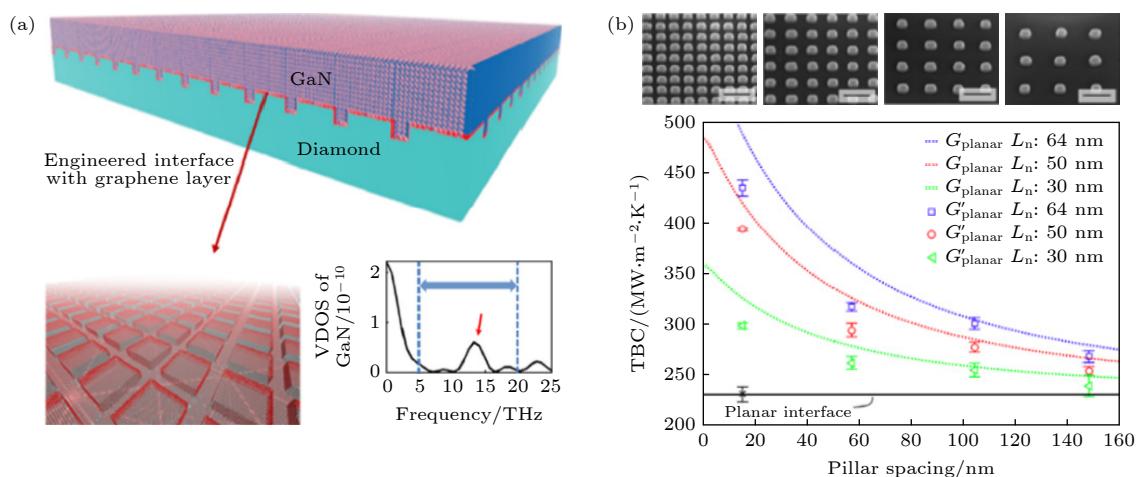


图 5 (a) 带有石墨烯插层的图形化 GaN/金刚石界面形貌以及 GaN/金刚石界面为平面时的 GaN 声子态密度, 其中红色箭头表示受石墨烯影响激发出来声子模态^[63]; (b) 不同纳米柱长度、间隔时的 Al/Si 界面热导, 虚线表示理论预测结果, 实线表示光滑界面时的界面热导^[64].

Fig. 5. (a) Graphical GaN/diamond heterostructure with a graphene interlayer as well the vibrational density of states in GaN, where the red arrow refers to the excited phonon mode by graphene interlayer^[63]; (b) thermal boundary conductance for Si/Al interface with various lengths and intervals of nanopillars, where the dotted lines are predicted by the theoretical model and the solid line refers to the planar interface^[64].

理论分析中的纯扩散假设不符; 2) 小间隙纳米柱会对声子产生阻挡效应, 使部分大角度入射的声子无法到达两个纳米柱之间的“谷底”.

3.3 界面掺杂

通常认为, 提高界面热导需要减少界面缺陷, 因为缺陷会导致额外的声子散射, 增加界面热阻. 然而, 部分研究表明, 适当引入界面缺陷有时也可以提高界面热导. 例如, Liu 等^[65]发现在石墨烯/氮化硼界面引入 5|7 拓扑(位错)缺陷可以引起界面产生面外形变, 释放掉由于晶格失配产生的大部分界面应力, 使原先均匀分布的界面应力仅集中在缺陷附近区域. 除了二维异质界面, 在体块材料界面也有类似的界面热导增加现象. 例如, 利用原子格林函数法, Tian 等^[12]发现粗糙的 Si/Ge 界面可以“软化”界面两侧的声阻失配, 使部分原先无法穿过界面的中、高频声子经过散射有机会穿过界面. 因此, 合理利用缺陷也可以达到提高界面热导目的.

近些年, 有学者通过在 GaN 界面及其附近区域设计一些缺陷如掺杂、原子空位等也达到了同样的界面热导增强效果. 例如, Lee 等^[66]通过非平衡态分子动力学模拟探究了同位素原子掺杂对 GaN/SiC 界面热导的影响. 图 6(a) 表示将 GaN 一侧的⁶⁹Ga 原子或¹⁴N 原子随机替换为相应的同位素原子⁷¹Ga 或¹⁵N. 最后界面热导计算结果显示, 相较没

有掺杂的界面 ($f_i^{\text{iso}} = 0$), 无论掺入⁷¹Ga 原子还是¹⁵N 原子均可以提高 GaN/SiC 界面热导, 而且随着掺杂浓度增加, 界面热导呈现先增加后收敛的趋势. 通过改变掺杂区域的位置、长度, Lee 等^[66]发现同位素掺杂诱导的声子散射可以优化不同模态声子之间的能量分配, 使 GaN 内的高频光学声子能量通过光学-声学散射传给其低频声学声子, 然后再由低频声学声子通过弹性散射传给 SiC 一侧的低频声学声子, 进而表现为界面热导提高. 与此类似, Li 等^[67]将同位素原子替换为质量较轻的其他原子, 如硼原子. 因为根据热流公式:

$$Q_{A \rightarrow B} = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} Q_{i \rightarrow j} \\ = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \left\{ \frac{\partial U_i}{\partial r_j} \times v_j - \frac{\partial U_j}{\partial r_i} \times v_i \right\}, \quad (8)$$

其中, r_i 表示原子 i 的位置, U_i 表述原子 i 的势能, v_i 和 v_j 分别表示原子 i 和 j 的速度. 根据这个公式, 发现增加原子的运动速度可以提高界面热流. 该现象也能从 Lee 等^[66]的结果看出(图 6(a)), 掺杂原子质量较轻的¹⁵N 原子时, 其界面热导提高程度明显高于掺杂质量较重的⁷¹Ga 原子. 通过声子频谱和热流谱分析, Li 发现高速运动的轻质量原子会产生更多中频和高频声子模态, 这加强了和 SiC 侧的振动耦合. 图 6(b) 展示了不同掺杂浓度 ($f = 10\%, 30\%, 50\%$)、不同掺杂区域长度 (2—20 Å) 时的 GaN/SiC 界面热导计算结果. 从图 6(b) 可以

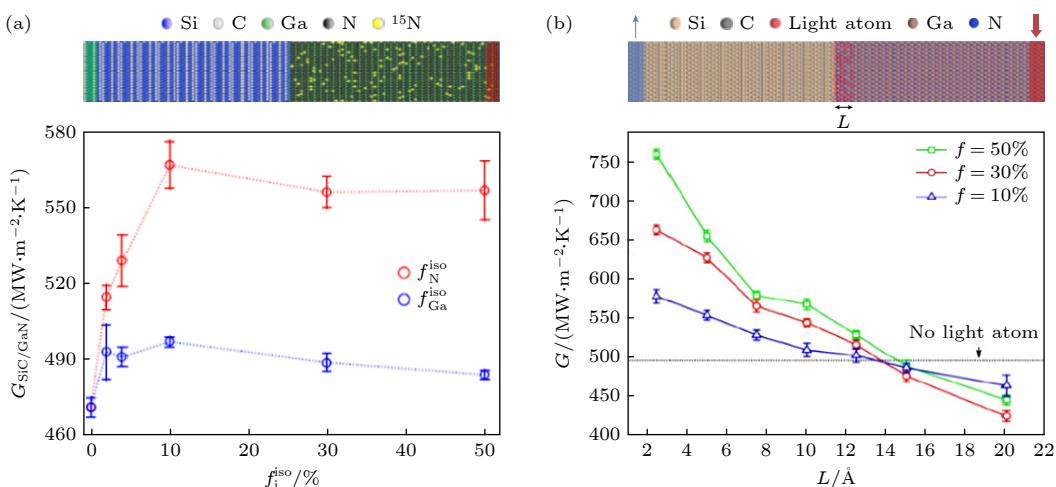


图 6 (a) 同位素掺杂的 SiC/GaN 界面模型, 以及在不同掺杂浓度时的界面热导^[66]; (b) 轻质量原子掺杂的 SiC/GaN 界面模型, 以及在不同掺杂浓度 f 和掺杂长度 L 时的界面热导^[67]

Fig. 6. (a) Structure of GaN/SiC interface with isotopic doping^[66]; (b) structure of GaN/SiC interface with light atoms doping, and the calculated thermal boundary conductance with different doping concentrations (f) and doping lengths (L)^[67].

看出,掺杂浓度越高或者掺杂区域越窄,界面热导提高越显著。因为掺杂在提高界面热导同时也降低了掺杂区域GaN的本征热导率,掺杂浓度或掺杂区域增大,热导率降低产生的负面影响逐渐拉低能量重新分配产生的正面效果。因此,利用掺杂方法调控界面热导时,需要适当控制掺杂区域的长度和浓度。除了掺杂外,Wu等^[28]在GaN/石墨界面处引入原子空位,发现0.6%的原子空位可以将界面热导提升2.4倍;而当原子空位浓度过高时,增强的声子散射对界面热导同样带来负面影响。

上述提到的缺陷调控方式,在实验上也具有一定可行性。例如,同位素或轻质量原子的掺杂可通过分子束外延或离子注入方法实现,原子空位可借助离子束轰击或激光烧蚀,掺杂或原子空位的浓度或位置可通过调节离子束或激光束的能量实现。

3.4 退火处理

大量实验表明,界面原子混乱和成分扩散是一种常见的GaN界面问题,除了前面提到的GaN/金刚石界面,在GaN/Si^[68],GaN/SiC^[69],GaN/AlN^[70]和GaN/蓝宝石^[71]界面均有报道。近期,利用声子

波包法,我们先后探究了GaN/AlN界面非晶层^[72]和界面成分扩散层^[73]对穿过界面声子动力学行为的影响。与光滑界面相比,研究发现界面非晶层和成分扩散层均会显著改变界面原子的振动属性,当声子穿过界面时,诱发一系列复杂的物理现象。图7(a)表示LA模声子波包($f = 3.6$ THz)穿过带有非晶层的GaN/AlN界面时的散射画面,发现除了正常的LA-LA模声子之间进行能量传输,还诱发了LA-TA, LA-TO之间的模式转化。而不同模态声子之间进行转化可以开辟新的声子传输通道,例如高频TA声子在模式转化作用下透射率反常提高,即便超过了截止频率,仍有部分声子能量可以透过界面。此外,界面非晶层还会引起声子干涉、声子局域化、非弹性散射等现象。声子干涉是由于低频声子在非晶层内的多重散射引起的相干性行为,具体表现为声子透射系数周期性振荡。声子局域化与非晶层内无序的原子排布有关,因为与晶体不同,非晶结构的载流子主要分为扩散子、传播子和局域子,其中只有扩散子具备传播属性。因此,当波包穿过界面非晶层时,一部分声子能量可能被转化为局域子,即出现声子局域化现象。在

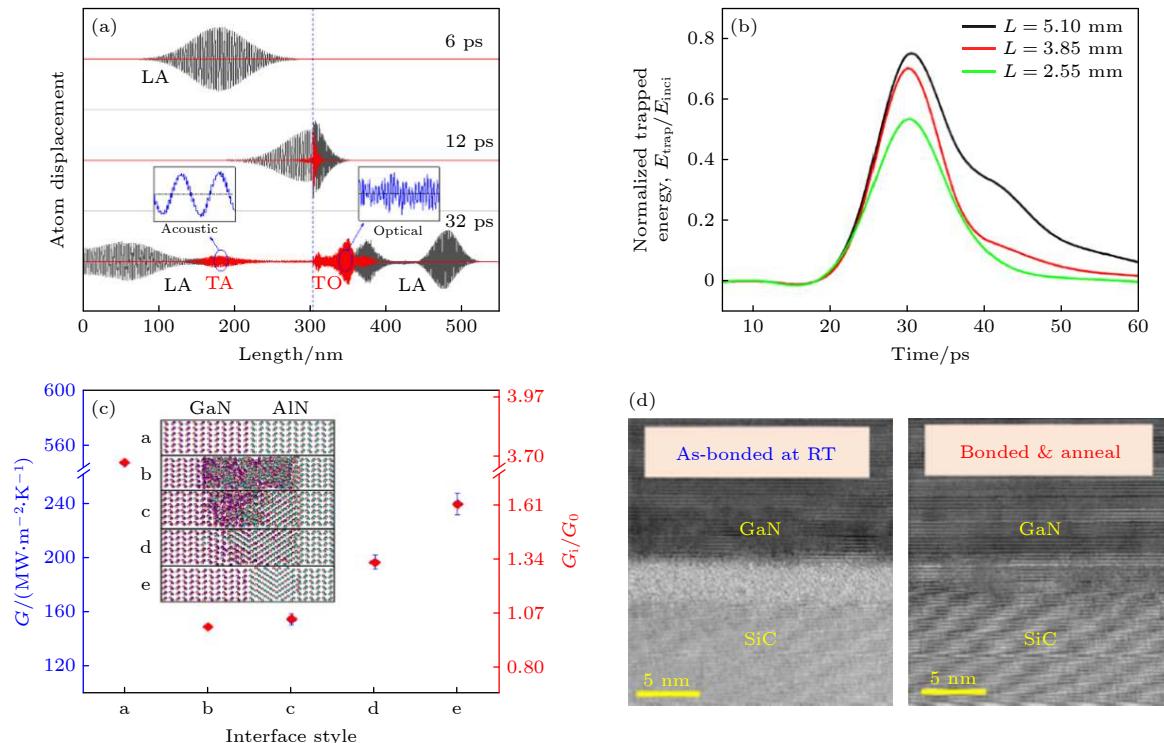


图7 (a) LA 模声子波包穿过 GaN/AlN 界面非晶层后的散射画面^[72]; (b) TA 模声子波包在穿过不同厚度界面扩散层时扩散层内能量随时间的变化^[73]; (c) 不同 GaN/AlN 界面形貌时的界面热导^[11]; (d) GaN/SiC 退火前后的界面形貌^[69]

Fig. 7. (a) Snapshots of LA wave packet passing through the amorphous layer at GaN/AlN interface^[72]; (b) energy variation in the compositional diffusion layer as a function of time^[73]; (c) thermal boundary conductance of GaN/AlN with different interface morphologies^[11]; (d) interface morphologies of GaN/SiC with and without annealing treatment^[69].

成分扩散界面, 进一步分析了能量局域化程度与扩散层厚度、入射声子频率之间的关系, 发现界面扩散层的厚度越大或入射声子频率越高局域化程度越高。在图 7(b) 中, TA 模声子波包 ($f = 3.95 \text{ THz}$) 在穿过具有不同厚度 ($L = 5.10, 3.85, 2.55 \text{ nm}$) 扩散层的 GaN/AlN 界面时扩散层内部的能量演化。 $t = 20 \text{ ps}$ 时, 波包开始进入界面扩散层, 能量迅速升高。随着时间延长, 波包慢慢穿过界面, 能量的衰减速度反映了波包穿过界面的速度。可以发现扩散层的厚度越大, 能量的耗散速度越慢, 而当 $t = 60 \text{ ps}$ 时, 仍有一部分能量局域化在扩散层内。最后的透射性分析显示, 无论界面非晶层还是扩散层均会显著降低声子的透射率, 而且厚度越大透射率越低。

为了提高声子的透射率, 近期通过分子动力学模拟结合模拟退火技术, 发现 GaN/AlN 界面非晶层可以重新结晶^[11], 如图 7(c) 所示。a 为理想光滑界面, b 为非晶界面, c—e 为不同程度退火处理后的界面。通过调整加热温度和退火速率, 最终优化后的界面 e 可以将界面热导提升约 60%。声子振动频谱分析显示, 重构后的界面面貌可以提高界面两侧振动耦合。从声子波包模拟结果发现, 界面非晶层重构后, LA 和 TA 声子的透射率均明显提高。有趣的是, 由于 AlN 存在多种相态, 在退火过程中, 发现 AlN 会优先生成能量更低、结构更加稳定的岩盐矿相而非原先的纤锌矿相, 从 c—e 也可以看出 AlN 重构部分与原始结构明显不同。事实上, AlN 的岩盐矿相热导率只有其纤锌矿相的 $1/4$ ^[74], 且两者晶格取向存在差异, 所以, 最终优化后的界面热导相较理想光滑界面依然存在明显差距。

实验上, Mu 等^[68] 利用室温表面活化键合技术结合退火技术将 GaN/SiC 的界面热导提升了 36%。图 7(d) 为 GaN/SiC 键合界面退火前后的扫描电子显微镜图象。退火前, 界面处存在一个大概 3 nm 厚的非晶薄层(主要是 SiC 侧), 这是 GaN 和 SiC 在表面活化过程中由于离子束轰击造成的。而经过高温退火处理后, 该非晶层明显减少, 界面热导测量结果也由 169 提高到 $230 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 该结果与目前已知 GaN/SiC 界面热导测量值中的最高值接近^[75]。

4 GaN 范德瓦耳斯键界面热导调控

以 GaN 作为衬底的二维电子器件, 如 MoS₂

场效应晶体管^[76], GaN 衬底通常依靠范德瓦耳斯力与二维材料连接。此时, 集中在沟道层内的焦耳热有两条散热路径: 一是沿二维材料的面内方向扩散; 二是沿二维材料的面外方向通过衬底散出。这两个路径的散热效率分别取决于二维材料的本征热导率和二维材料与衬底之间的界面热导。由于二维材料的选取取决于器件的功能需求, 所以目前大多数研究集中在如何提高二维材料与衬底之间的界面热导。

4.1 增加界面声子散射

与化学键结合的界面不同, 二维材料的 ZA 模声子与衬底内具有相同偏振方向的 LA 或 LO 模声子直接耦合, 被认为是二维/三维范德瓦耳斯异质界面的主要热传输通道^[35,77]。因为界面以及二维材料内弱的声子耦合本质导致二维材料的 ZA 模声子与衬底的面内 TA 或 TO 模声子耦合较弱。尤其对于缺陷较少的结晶衬底, 从二维材料穿过界面进入到衬底的 ZA 模声子由于缺少相应的声子碰撞事件, 如声子-缺陷、声子-声子散射, 很可能在衬底内经历弹道输运后被再次反弹回二维材料, 这在一定程度上降低了声子的透射率。因此, 可以在衬底或界面附近适当制造声子散射来增强二维材料与衬底之间的声子耦合。

近期, 研究发现将 GaN 衬底表面粗糙化处理可以大幅提高 MoS₂/GaN 界面热导^[18], 如图 8(a) 所示。随着衬底表面粗糙度 δ 增加, MoS₂/GaN 界面热导迅速增加, 当 $\delta = 1.92$ 时界面热导达到峰值约 $28 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$, 相较光滑衬底的界面 ($\delta = 0$, 约 $7 \text{ MW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$) 提升了 4 倍。通过振动频谱分析发现, 粗糙的衬底表面可以消除 MoS₂ 与 GaN 之间的层间滑移运动, 使 MoS₂ 的表面出现轻微起伏, 这会使 MoS₂ 面内声子有机会通过散射流向面外声子, 然后进入 GaN 衬底。另外, 随着 δ 增加, 衬底表面的中、高频声子数量减少, 而低频声子相应增加, 如图 8(b) 所示, 这也会使 MoS₂ 与 GaN 的能量耦合增加。然而, 当 δ 过大的时, 衬底表层出现的原子间隙会减少 MoS₂ 与 GaN 的界面接触面积, 降低能量传输效率。因此, 衬底表面粗糙化会产生两个竞争机制: 1) 声子耦合增加提高界面热导; 2) 原子间隙减少能量传输通道, 降低界面热导。在实际应用中, 衬底表面由于氧化而变得粗糙极其普遍, 例如 Loh 和 Chua^[78] 发现在 MoS₂

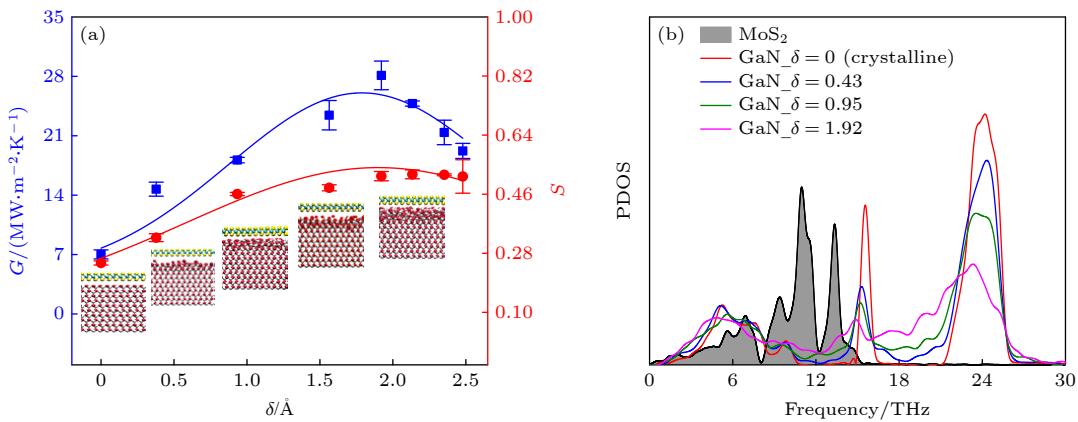


图 8 (a) GaN/MoS₂ 界面热导和声子态密度重叠度 S 随衬底表面粗糙度 δ 的变化^[18]; (b) MoS₂ 和 GaN 衬底不同粗糙度表面层原子的声子态密度分布^[18]

Fig. 8. (a) Evolution of thermal boundary conductance and the density of phonon states overlap factor S as a function of surface roughness δ ^[18]; (b) density of phonon states distributions for MoS₂ and GaN surface atoms with different δ ^[18].

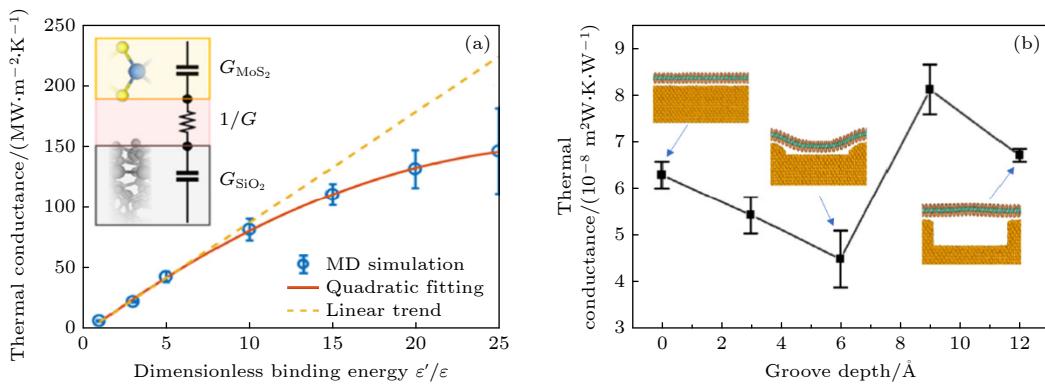


图 9 (a) SiO₂/MoS₂ 界面热导与界面结合能的关系^[82]; (b) SiO₂/MoS₂ 界面热导与衬底表面凹槽深度的关系^[83]

Fig. 9. (a) Correlation between SiO₂/MoS₂ thermal boundary conductance and interface binding energy^[82]; (b) correlation between SiO₂/MoS₂ thermal boundary conductance and groove depth^[83].

生长过程中, 在 Al 衬底表面生成一个 0.65 nm 厚的 Al₂O₃ 非晶/钝化层。通过该研究, 他们证明可以通过控制衬底表面粗糙度提高二维/三维范德瓦尔斯弱耦合界面热传输效率。

4.2 增加界面结合强度

相较增加界面声子散射, 通过调节界面结合强度优化弱耦合界面热导更有效, 应用也更广泛。提高界面结合强度有利于增加界面两侧振动耦合, 提高界面热传输效率。虽然在 GaN 基范德瓦尔斯异质界面还没有该方法应用报道, 但其他相关界面的研究同样具有参考价值。

增强弱耦合界面结合强度的方式可以分为物理法和化学法。物理法主要借助物理外力, 例如外加电场^[79]和施加压力^[50]等。化学法主要指通过化学修饰改变界面结合环境, 如在界面添加化学交联

剂^[80,81]。通过改变界面结合能, Zhang 等^[82]发现随着界面结合强度增加, MoS₂/SiO₂ 界面热导呈现先增加后收敛的趋势, 如图 9(a) 所示。而对于 MoS₂ 面内热导率, 趋势则相反, 即先迅速降低然后趋于饱和。谱能量密度分析显示, 界面结合强度增加会使 MoS₂ 内声子出现局域化现象, 这是界面处力场分布不均造成的, 也是导致 MoS₂/SiO₂ 界面热导和 MoS₂ 热导率收敛的原因。除了上述提到的方法, 适当的设计界面形貌也可以达到提高界面结合强度的效果。例如, Liu 等^[83]发现在衬底表面构建凹槽可以提高界面局部耦合强度, 如图 9(b) 表示衬底表面凹槽的深度对 SiO₂/MoS₂ 界面热导的影响。当凹槽宽度固定, 增加凹槽的深度, SiO₂/MoS₂ 界面热阻呈现先减少后增加趋势, 当槽深为 0.6 nm 时界面热阻降低了 29%。径向分布函数和受力分析显示, 当槽深小于 0.6 nm 时, MoS₂ 悬空部分受衬

底吸引产生受拉形变。而根据受力平衡, MoS_2 支撑的部分则受排斥力, 这样才可以与悬空部分的吸引力抵消。 MoS_2 支撑的部分受力增加会相应的增加界面结合力, 进而提高界面热传输效率。随着槽深进一步加深, SiO_2 对 MoS_2 的吸引力不足支撑其变形, 因此又迅速恢复平面, 巨大的界面间隙使界面热阻又重新变大。在 MoS_2 形变过程中, 面内声子散射增强, 因此面内热导率与界面热导表现出刚好相反的趋势, 先降低后增加。

值得注意的是, 目前的二维/衬底范德瓦耳斯异质结界面热导提高手段普遍会影响到二维材料的本征属性。例如, 实验上使用物理外力增加界面结合强度的同时可能损害二维材料的机械性能。通过修改衬底表面形貌或粗糙度方式在增加二维材料与衬底声子耦合同时, 增加的声子散射也会影响二维材料的本征热导率和电子迁移率。而前面提到, 二维材料的面内热导和界面热导都是散热的有效途径。当然, 为了减少衬底对二维材料的影响, 部分研究尝试在二维材料和衬底之间加入缓冲层如 BN^[84] 或增加二维材料层数^[85]。这些方法在一定程度上可以起到保护二维材料作用, 但增加的界面数量会带来额外界面热阻。因为与化学键结合的界面不同, 范德瓦耳斯界面受晶格失配约束小、界面热阻高, 添加缓冲层通常会增加界面热阻。因此, 如何在不损害二维材料本征属性的前提下, 提高二维/三维异质结界面热导是一个值得关注的话题。

5 总 结

GaN 外延界面由于晶格失配和热失配不可避免存在各种缺陷, 如界面非晶层、晶格位错、应力、界面空隙等。在微纳尺度, 这些界面缺陷会显著影响界面热传输效率, 复杂界面热运输机理。近些年, 经过国内外学者的不懈努力, 在降低 GaN 界面缺陷、提高 GaN 界面热传输效率方面取得了重要进展。本文讨论了几种典型的 GaN 界面热导优化方法以及每种方法背后蕴含的物理机制, 例如添加界面缓冲层、图形化界面形貌、掺杂、退火处理等。另外, 针对范德瓦耳斯键结合的弱耦合界面, 总结了两种界面热导优化方法: 增加界面声子散射和提高界面结合强度。希望通过该工作, 可以为 GaN 器件结构设计提供有价值参考。

参考文献

- [1] Li M, Chen F L, Kocher C, Zhang H, Li S X, Huang F, Zhang J, Taylor R A 2020 *ACS Appl. Electron. Mater.* **2** 571
- [2] Cheng Z 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 236502 (in Chinese) [程哲 2021 物理学报 **70** 236502]
- [3] Li Y H, Qi R S, Shi R C, Hu J N, Liu Z T, Sun Y W, Li M Q, Li N, Song C L, Wang L, Hao Z B, Luo Y, Xue Q K, Ma X C, Gao P 2022 *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **119** e2117027119
- [4] Filippov K A, Balandin A A 2003 *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **8** 4
- [5] Cheng Z, Mu F W, Yates L, Suga T, Graham S 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 8376
- [6] Shih H Y, Shiojiri M, Chen C H, Yu S F, Ko C T, Yang J R, Lin R M, Chen M J 2015 *Sci. Rep.* **5** 13671
- [7] Kai C H, Wang R, Yang D R, Pi X D 2021 *J. Synth. Cryst.* **50** 1780 (in Chinese) [开翠红, 王蓉, 杨德仁, 皮孝东 2021 人工晶体学报 **50** 1780]
- [8] Lee S B, Ju J W, Kim Y M, Yoo S J, Kim J G, Han H N, Lee D N 2015 *AIP Adv.* **5** 077180
- [9] Yates L, Anderson J, Gu X, Lee C, Bai T Y, Mecklenburg M, Aoki T, Goorsky M S, Kuball M, Piner E L, Graham S 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24302
- [10] Chen J, Xu X F, Zhou J, Li B W 2022 *Rev. Mod. Phys.* **94** 025002
- [11] Wang Q J, Wang X J, Liu X J, Zhang J 2021 *J. Appl. Phys.* **129** 235102
- [12] Tian Z T, Esfarjani K, Chen G 2012 *Phys. Rev. B* **86** 223504
- [13] Jani O, Yu H B, Trybus E, Jampana B, Ferguson I, Doolittle A, Honsberg C 2007 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference Milan, Italy September 3–7, 2007 p64
- [14] Anaya J, Rossi S, Alomari M, Kohn E, Tóth L, Pécz B, Hobart K D, Anderson T J, Feygelson T I, Pate B B, Kuball M 2016 *Acta Mater.* **103** 141
- [15] Krishnamoorthy S, Lee E W, Lee C H, Zhang Y W, McCulloch W D, Johnson J M, Hwang J, Wu Y Y, Rajan S 2016 *Appl. Phys. Lett.* **109** 183505
- [16] Pan D K, Zong Z C, Yang N 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 086302 (in Chinese) [潘东楷, 宗志成, 杨诺 2022 物理学报 **71** 086302]
- [17] Zhang H G, Wang H Y, Xiong S Y, Han H X, Volz S, Ni Y X 2018 *J. Phys. Chem. C* **122** 2641
- [18] Wang Q J, Zhang J, Xiong Y C, Li S H, Chernysh V, Liu X J 2023 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **15** 3377
- [19] Lyeo H K, Cahill D G 2006 *Phys. Rev. B* **73** 144301
- [20] Zhou X W, Jones R E, Kimmer C J, Duda J C, Hopkins P E 2013 *Phys. Rev. B* **87** 094303
- [21] Bao H, Chen J, Gu X K, Cao B Y 2018 *ES Energy Environ.* **1** 16
- [22] Ziman J M 2001 *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids* (Oxford: Oxford university press) p459
- [23] Cheng Z, Li R Y, Yan X X, Jernigan G, Shi J J, Liao M E, Hines N J, Gadre C A, Idrobo J C, Lee E, Hobart K D, Goorsky M S, Pan X Q, Luo T F, Graham S 2021 *Nat. Commun.* **12** 6901
- [24] Gordiz K, Henry A 2016 *J. Appl. Phys.* **119** 015101
- [25] Giri A, Hopkins P E 2019 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1903857
- [26] Sääskilahti K, Oksanen J, Volz S, Tulkki J 2015 *Phys. Rev. B* **91** 115426
- [27] Chen X K, Pang M, Chen T, Du D, Chen K Q 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 15517
- [28] Wu D, Ding H, Fan Z Q, Jia P Z, Xie H Q, Chen X K 2022

- Appl. Surf. Sci.* **581** 152344
- [29] Ni Y X, Zhang H G, Hu S, Wang H Y, Volz S, Xiong S Y 2019 *Int. J. Heat Mass Transfer* **144** 118608
- [30] Sääkslahti K, Oksanen J, Volz S, Tulkki J 2015 *Phys. Rev. B* **92** 245411
- [31] Gordiz K, Henry A 2015 *New J. Phys.* **17** 103002
- [32] Gordiz K, Henry A 2017 *J. Appl. Phys.* **121** 025102
- [33] Zhou Y G, Hu M 2017 *Phys. Rev. B* **95** 115313
- [34] Feng T L, Zhong Y, Shi J J, Ruan X L 2019 *Phys. Rev. B* **99** 045301
- [35] Feng T L, Yao W J, Wang Z Y, Shi J J, Li C, Cao B Y, Ruan X L 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195202
- [36] Huang Z X, Wang Q J, Liu X Y, Liu X J 2023 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **25** 2349
- [37] Field D E, Cuenca J A, Smith M, Fairclough S M, Massabuau F C, Pomeroy J W, Williams O, Oliver R A, Thayne I, Kuball M 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 54138
- [38] Malakoutian M, Field D E, Hines N J, Pasayat S, Graham S, Kuball M, Chowdhury S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 60553
- [39] Song Y W, Shoemaker D, Leach J H, McGraw C, Huang H L, Bhattacharyya A, Zhang Y Y, Gonzalez-Valle C U, Hess T, Zhukovsky S, Ferri K, Lavelle R M, Perez C, Snyder D W, Maria J P, Ramos-Alvarado B, Wang X J, Krishnamoorthy S, Hwang J, Foley B M, Choi S 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 40817
- [40] Zheng W D, McClellan C J, Pop E, Koh Y K 2022 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **14** 22372
- [41] El Sachat A, Könenmann F, Menges F, Del Corro E, Garrido J A, Torres C M S, Alzina F, Gotsmann B 2019 *2D Mater.* **6** 025034
- [42] Taube A, Judek J, Lapinska A, Zdrojek M 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 5061
- [43] Yalon E, McClellan C J, Smithe K K H, Munoz Rojo M, Xu R L, Suryavanshi S V, Gabourie A J, Neumann C M, Xiong F, Farimani A B, Pop E 2017 *Nano Lett.* **17** 3429
- [44] Zhang X, Sun D Z, Li Y L, Lee G H, Cui X, Chenet D, You Y M, Heinz T F, Hone J C 2015 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7** 25923
- [45] Yalon E, Aslan B, Smithe K K H, McClellan C J, Suryavanshi S V, Xiong F, Sood A, Neumann C M, Xu X Q, Goodson K E, Heinz T F, Pop E 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 43013
- [46] Behrangiin A, Hemmat Z, Majee A K, Foss C J, Yasaei P, Aksamija Z, Salehi-Khojin A 2018 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** 24892
- [47] Walterteit P, Brandt O, Trampert A, Ramsteiner M, Reiche M, Qi M, Ploog K H 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 3660
- [48] Tanaka S, Iwai S, Aoyagi Y 1997 *J. crystal growth* **170** 329
- [49] Siddique A, Ahmed R, Anderson J, Nazari M, Yates L, Graham S, Holtz M, Piner E L 2019 *ACS Appl. Electron. Mater.* **1** 1387
- [50] Losego M D, Grady M E, Sottos N R, Cahill D G, Braun P V 2012 *Nat. Mater.* **11** 502
- [51] Hsieh W P, Lyons A S, Pop E, Kebinski P, Cahill D G 2011 *Phys. Rev. B* **84** 184107
- [52] Li M, Zhang J C, Hu X J, Yue Y N 2015 *Appl. Phys. A* **119** 415
- [53] English T S, Duda J C, Smoyer J L, Jordan D A, Norris P M, Zhigilei L V 2012 *Phys. Rev. B* **85** 035438
- [54] Polanco C A, Rastgarkafsharkolaei R, Zhang J J, Le N Q, Norris P M, Ghosh A W 2017 *Phys. Rev. B* **95** 195303
- [55] Lee E, Luo T F 2017 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19** 18407
- [56] Hu M, Zhang X L, Poulikakos D, Grigoropoulos C P 2011 *Int. J. Heat Mass Transfer* **54** 5183
- [57] Chen B, Zhang L F 2015 *J. Phys. Condens. Matter.* **27** 125401
- [58] Xiong G H, Wang J S, Ma D K, Zhang L F 2020 *EPL (Europhysics Letters)* **128** 54007
- [59] Ma D K, Xing Y H, Zhang L F 2023 *J. Phys. Condens. Matter.* **35** 053001
- [60] Yun F, Reschchikov M A, He L, Morkoç H, Inoki C K, Kuan T S 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 4142
- [61] Neudeck P G, Powell J A, Beheim G M, Benavage E L, Abel P B, Trunek A J, Spry D J, Dudley M, Vetter W M 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2391
- [62] Lee E, Zhang T, Hu M, Luo T 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 16794
- [63] Tao L, Theruvakkattil Sreenivasan S, Shahsavari R 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 989
- [64] Lee E, Zhang T, Yoo T, Guo Z, Luo T F 2016 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8** 35505
- [65] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2016 *Nano Lett.* **16** 4954
- [66] Lee E, Luo T F 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 011603
- [67] Li R Y, Gordiz K, Henry A, Hopkins P E, Lee E, Luo T F 2019 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21** 17029
- [68] Zhou Y, Zhou S, Wan S, Zou B, Feng Y X, Mei R, Wu H, Shigekawa N, Liang J B, Tan P H, Kuball M 2023 *Appl. Phys. Lett.* **122** 082103
- [69] Mu F W, Cheng Z, Shi J J, Shin S, Xu B, Shiomi J, Graham S, Suga T 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 33428
- [70] Spindlberger A, Kysylychyn D, Thumfart L, Adhikari R, Rastelli A, Bonanni A 2021 *Appl. Phys. Lett.* **118** 062105
- [71] Pécz B, Makkai Z, Frayssinet E, Beaumont B, Gibart P 2005 *Phys. Status Solidi C* **2** 1310
- [72] Wang Q J, Zhang J, Chernysh V, Liu X J 2023 arXiv: 2306.14901 [physics.app-ph]
- [73] Liu X Y, Wang Q J, Wang R Z, Wang S, Liu X J 2023 *J. Appl. Phys.* **133** 095101
- [74] Shulumba N, Raza Z, Hellman O, Janzén E, Abrikosov I A, Odén M 2016 *Phys. Rev. B* **94** 104305
- [75] Ziade E, Yang J, Brummer G, Nothern D, Moustakas T, Schmidt A J 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 091605
- [76] Lee E W, Lee C H, Paul P K, Ma L, McCulloch W D, Krishnamoorthy S, Wu Y Y, Arehart A R, Rajan S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **107** 103505
- [77] Ong Z Y, Qiu B, Xu S L, Ruan X L, Pop E 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 115107
- [78] Loh T A, Chuah D H 2014 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6** 15966
- [79] Muruganathan M, Sun J, Imamura T, Mizuta H 2015 *Nano Lett.* **15** 8176
- [80] Liu X J, Zhang G, Zhang Y W 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 12541
- [81] Chen W, Zhang J C, Yue Y N 2016 *Int. J. Heat Mass Transfer* **103** 1058
- [82] Zhang L N, Zhong Y, Qian X, Song Q C, Zhou J W, Li L, Guo L, Chen G, Wang E N 2021 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **13** 46055
- [83] Liu W X, Huang X N, Yue Y N 2023 *Int. J. Heat Mass Transfer* **201** 123673
- [84] Liu D H, Chen X S, Yan Y P, et al. 2019 *Nat. Commun.* **10** 1188
- [85] Sadeghi M M, Jo I, Shi L 2013 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **110** 16321

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Interface engineering moderated interfacial thermal conductance of GaN-based heterointerfaces*

Wang Quan-Jie # Deng Yu-Ge # Wang Ren-Zong Liu Xiang-Jun †

(State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Institute of Micro/Nano Electromechanical System, College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China)

(Received 16 May 2023; revised manuscript received 21 July 2023)

Abstract

Gallium nitride (GaN) has great potential applications in the field of high-frequency and high-power electronic devices because of its excellent material properties such as wide band gap, high electron mobility, high breakdown field strength. However, the high power GaN electronic device also exhibits significant self-heating effects in operation, such as a large amount of Joule heat localized in the thermal channel, and heat dissipation has become a bottleneck in its applications. The interface thermal conductance (ITC) between GaN and its substrate is the key to determining the thermal dissipation. In this work the various GaN interface defects and their effects on ITC are first discussed, and then some methods of studying interface thermal transport are introduced, including theoretical analysis and experimental measurements. Then, some GaN ITC optimization strategies developed in recent years are introduced through comparing the specific cases. In addition to the common chemical bond interface, the weak coupling interface by van der Waals bond is also discussed. Finally, a summary for this review is presented. We hope that this review can provide valuable reference for actually designing GaN devices.

Keywords: GaN, interface defects, interfacial thermal conductance, phonon transport

PACS: 63.20.-e, 44.20.+b, 65.40.-b, 61.72.-y

DOI: [10.7498/aps.72.20230791](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230791)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 52150610495, 52206080) and the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 21TS1401500, 22YF1400100).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: xjliu@dhu.edu.cn



界面工程调控GaN基异质结界面热传导性能研究

王权杰 邓宇戈 王仁宗 刘向军

Interface engineering moderated interfacial thermal conductance of GaN-based heterointerfaces

Wang Quan-Jie Deng Yu-Ge Wang Ren-Zong Liu Xiang-Jun

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 226301 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230791

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230791>

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

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

纳米尺度热物理中的声子弱耦合问题

Phonon weak couplings in nanoscale thermophysics

物理学报. 2022, 71(8): 086302 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220036>

超导转变边沿探测器梁架尺寸估算方法

Estimation method for beam size of superconducting transition edge detector

物理学报. 2022, 71(15): 158502 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220335>

石墨烯基复合热界面材料导热性能研究进展

Research progress of thermal transport in graphene-based thermal interfacial composite materials

物理学报. 2022, 71(16): 166501 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220306>

基于界面原子混合的材料导热性能

Thermal conductivity of materials based on interfacial atomic mixing

物理学报. 2022, 71(9): 093102 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211451>

表面修饰工程协同优化Bi₂Te₃基微型热电器件的界面性能

Interface performance of Bi₂Te₃-based micro thermoelectric devices optimized synergistically by surface modification engineering

物理学报. 2022, 71(16): 167101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220549>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控 • 封面文章

MoS₂ 中 S 原子空位形成的非绝热动力学研究*

王月 马杰[†]

(北京理工大学物理学院, 先进光电子量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023 年 5 月 15 日收到; 2023 年 7 月 13 日收到修改稿)

缺陷是半导体领域中最核心的问题。采用含时密度泛函方法, 模拟了 S 原子脱离 MoS₂ 晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学行为, 发现该过程中存在显著的非绝热效应。非绝热效应导致 S 原子需要消耗更多能量以脱离晶格形成空位缺陷。随着 S 原子的初始动能增大, 其脱离晶格形成空位的能量势垒也持续增大, 并且在初始动能达到 22 eV 附近时发生了阶跃式的增长。这是由朗道-齐纳电子跃迁和能级间库仑作用共同导致的。非绝热效应还改变了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布, 以及晶格中缺陷附近的电荷分布。此外, 还发现该过程中自旋轨道耦合十分重要, 必须被考虑。本文阐明了 MoS₂ 中 S 原子空位的形成机制, 尤其是电子非绝热动力学的重要作用, 为进一步研究缺陷对材料物理性质的调控提供了理论基础。

关键词: 非绝热动力学, 空位缺陷, MoS₂, 含时密度泛函理论

PACS: 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln

DOI: [10.7498/aps.72.20230787](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787)

1 引言

MoS₂ 作为二维过渡金属硫属化物^[1] 中半导体材料的代表, 因其优异的理化性能和广阔的应用前景受到科研人员的持续关注。MoS₂ 具有高载流子浓度、强自旋轨道耦合 (spin-orbit coupling, SOC) 等特点^[2,3], 在多种前沿基础研究领域受到重视, 例如光电子学、谷电子学和自旋电子学等^[3-6]。在应用方面, MoS₂ 也可以作为核心材料用于多种应用场景, 例如场效应晶体管^[7]、传感器^[8]、柔性产品^[3] 和析氢反应^[9] 等。实际应用中 MoS₂ 材料往往是含有缺陷的^[10]。缺陷能改变 MoS₂ 的电子结构, 例如在带隙中引入缺陷态^[11,12]、改变局部载流子类型^[6,11,13] 以及降低肖特基势垒高度^[14,15], 能影响材料的光学响应^[16]、增强 MoS₂ 的析氢催化性能^[17] 等。缺陷的出现虽然一定程度上改变了材料的固有属性, 但是也为人为改造材料理化性质, 使之朝着更适合人们

需求的方向发展提供了可能性^[10,18,19]。

实验上发现 MoS₂ 中最主要的缺陷类型为 S 原子空位缺陷^[11]。然而, Komsa 等^[20] 指出, 在透射电子显微镜 (transmission electron microscopy, TEM) 实验中观察到的 S 原子空位缺陷可能不是 MoS₂ 中固有的, 而是在实验过程中人为造成的。这是因为 TEM 在扫描材料结构的过程中, 其高能电子束会对 MoS₂ 晶格造成损伤, 使 S 原子脱离晶格。这种由电子束辐射导致的 S 原子空缺有 3 种形成机制: 电子与原子之间弹性碰撞导致的原子散射, 又称为“knock-on”损伤^[20,21]; 非弹性电子散射诱导的辐射分解和电离^[22-24]; 化学蚀刻^[25,26]。当电子束能量较高时, S 原子空位缺陷主要由弹性碰撞引起^[27]。碰撞发生后, S 原子从电子束获得一定的动能。当这一能量足够大时, 原子将脱离晶格、不再复合, 即在 MoS₂ 晶格中留下一个空位缺陷。分子动力学研究表明, S 原子脱离晶格所需的最小初始动能 (“knock-on”阈值能量) 为 6.9 eV, 与系统的空位形

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074032) 资助的课题。

† 通信作者. E-mail: majie@bit.edu.cn

成能基本相等^[20]. 但是, 分子动力学是基于绝热近似的, 在模拟过程中电子始终处于基态, 因此体系的势能只与原子间相对位置有关而与初始动能无关. 在实际过程中, 由于 S 原子有很高的初始动能, S 原子脱离晶格形成空位必然是一个非绝热过程, 即电子会被激发到高能量的激发态. 非绝热效应也将影响包括 S 空位形成的阈值能量在内的一系列物理性质, 因此采用非绝热的模拟方法研究该过程十分必要.

本文基于含时密度泛函理论 (time-dependent density functional theory, TDDFT)^[28], 对单层 MoS₂ 体系中 S 原子空位缺陷的形成过程进行了一系列非绝热的模拟与分析研究. 通过改变 S 原子脱离晶格的初始动能, 研究了该变量对系统能量转化、本征能级变化、电子占据、电荷分布等物理性质的影响, 发现在该过程中存在的朗道-齐纳 (Landau-Zener, LZ) 电子跃迁现象是造成上述影响的根本原因. 通过比较非绝热模拟和绝热模拟结果之间的差异, 揭示了空位形成过程中的微观机制, 尤其是非绝热效应对电子动力学和缺陷形成的影响.

2 计算方法

2.1 计算模型

计算都采用第一性原理计算包 PWmat^[29,30] 实现. 为研究非绝热效应, 采用 PWmat 的实时含时密度泛函理论 (real-time TDDFT, RT-TDDFT) 计算模块进行模拟. 在所有模拟中, 采用局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[31] 交换关联泛函和 ONCVPSP (optimized norm-conservation Vanderbilt pseudopotential)^[32] 模守恒赝势. 若后文无特殊说明, 模拟中均考虑 SOC. 在 RT-TDDFT 计算中时间步长取为 0.1 fs, 波函数截断能量为 36 Ryd (1 Ryd = 13.6057 eV), k 点抽样只选取单 Γ 点. 图 1(a) 为单层 MoS₂ 的结构, 为研究 S 原子空位的形成, 搭建了 5×5 的超胞.

2.2 初始动能的选取

当完整的 MoS₂ 晶格受到高能电子束的轰击后, 表面的 S 原子将获得一定的动能, 从而有可能脱离晶格并形成空位. 内部的 Mo 原子由于受到两

侧 S 原子层的阻挡, 无法挣脱晶格^[20]. 因此, 只讨论 S 原子空位形成的过程, 即在模拟过程中只赋予一个 S 原子以较大的初始动能, 如图 1(b) 所示.

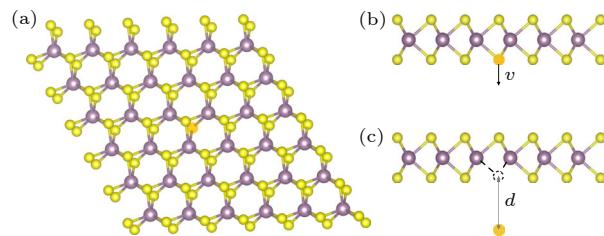


图 1 (a) 5×5 的完整 MoS₂ 超胞; (b) 发生弹性碰撞后, S 原子获得一定的初始速度 v 脱离晶格, 其速度方向垂直于晶格; (c) S 原子脱离晶格后运动到距离晶格为 d 的位置. 图中黄色球与紫色球分别代表 S 原子与 Mo 原子, 高亮的原予为脱离晶格的 S 原子

Fig. 1. (a) The 5×5 supercell of MoS₂; (b) after the elastic collision with electrons, the S atom gets an initial velocity v , whose direction is perpendicular to the lattice; (c) the moving distance d of the S atom after sputtering from the lattice. Yellow and purple balls represent the sulfur and molybdenum atoms, respectively. The highlighted ball represents the sputtered S atom.

高能电子束与 S 原子的碰撞过程符合相对论两体碰撞模型. 本文只考虑 S 原子初始速度垂直于 MoS₂ 平面的情况, 如图 1(b) 所示. 此时原子获得的最大动能符合^[21]:

$$E_k = \frac{\left[2\sqrt{E_e(E_e + 2m_e c^2)^2} + m_s v_0 c \right]^2}{2m_s c^2}, \quad (1)$$

其中, E_k 为碰撞后 S 原子的动能, 也是 S 原子在脱离晶格模拟过程中的初始动能. 它由入射电子动能 E_e 和碰撞前 S 原子在晶格中的振动速度 v_0 共同决定. m_e 与 m_s 分别为电子和 S 原子的质量, c 为光速.

根据密度泛函计算, MoS₂ 系统中 S 原子脱离晶格形成空位所需的最小动能约为 6.9 eV, 相应的高能电子束能量为 80—90 keV^[20,27]. 为了确保模拟中 S 原子能完全脱离晶格而不发生复合, 将 S 原子的最小初始动能取为 7.6 eV. 通常, TEM 中的电子束电压上限可达 300 kV, 且 MoS₂ 材料在该辐射能量下仍不会遭到严重损坏^[20,33], 此时 S 原子获得的初始动能接近 30 eV. 因此, 在 7.6—30.4 eV 内选取了不同的 S 原子初始动能, 进行了一系列 TDDFT 模拟, 以探究 S 原子脱离晶格形成空位过程中的电子动力学行为, 及其对缺陷形成的影响机制.

3 结果与讨论

3.1 S 原子脱离晶格的能量势垒

首先在绝热近似下模拟了 MoS_2 中 S 原子脱离晶格的过程, 其能量势垒为 6.9 eV, 且不依赖于初始动能, 与文献 [20] 中的结果一致。接着, 采用 TDDFT 方法, 非绝热地模拟了 MoS_2 中 S 原子以不同初始动能脱离晶格束缚的过程, 系统(包括 MoS_2 晶格与脱离晶格的 S 原子)势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系如图 2(a) 所示。在非绝热模拟中, S 原子脱离晶格的势垒明显依赖于初始动能。

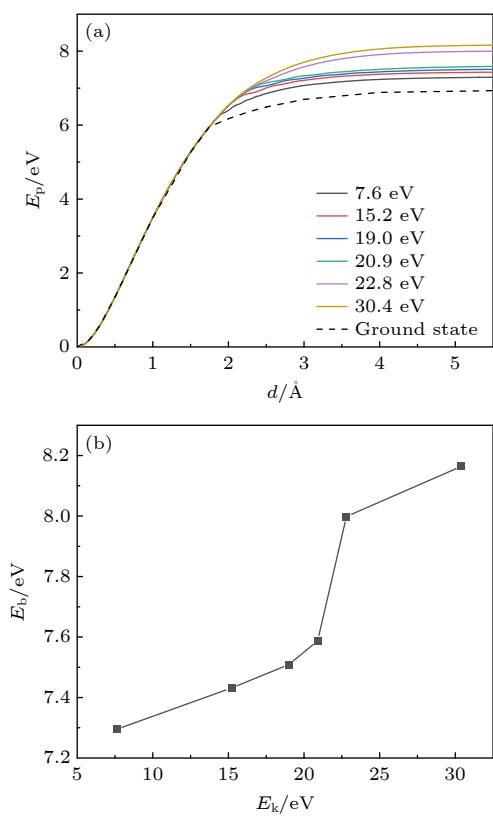


图 2 (a) 当 S 原子以不同初始动能脱离晶格时, 系统势能 E_p 随 S 原子运动距离 d 的变化关系, 其中初始时刻完整 MoS_2 晶格的情况为势能零点; (b) S 原子脱离晶格所需越过的能量势垒与初始动能的关系

Fig. 2. (a) For the sulfur atom with various initial kinetic energies, the energy E_p as a function of the atom distance d , where the energy of the perfect MoS_2 lattice is set to zero; (b) energy barriers for the S sputtering process as a function of the initial kinetic energy.

由图 2(a) 可知, 随着 S 原子逐渐远离 MoS_2 , 不论是绝热模拟还是非绝热模拟, 系统的势能均先显著增长后趋于稳定。这是由于原子脱离晶格时,

其动能不断转化为势能。当原子距离晶格较近 ($d < 2 \text{ \AA}$) 时, S 原子与 MoS_2 两者间的相互作用较强, E_p 持续增长, 能量变化明显; 当原子距晶格较远 ($d > 2 \text{ \AA}$) 时, 相互作用逐渐减弱, E_p 变化放缓, 并最终达到稳定。此外, 可以看到, 当 $d < 2 \text{ \AA}$ 时, 绝热模拟与非绝热模拟给出的势能曲线重合, 这表明此时不存在明显的非绝热效应, E_p 的大小与 S 原子脱离晶格的初始动能无关, 只与原子的运动距离有关。而当 $d > 2 \text{ \AA}$ 时, 非绝热模拟给出的势能曲线与绝热模拟的结果不再重合, 且不同初始动能所对应的曲线也不再相同, 即存在明显的非绝热效应。与绝热模拟相比, 非绝热模拟下势能的增长幅度明显变大。由此可知, 非绝热效应推高了系统的能量。S 原子的初始动能越大, 相应非绝热模拟所得的系统势能也越大, 即非绝热效应越明显。

当 S 原子与晶格的距离 $d > 4 \text{ \AA}$ 时, 势能曲线基本不再变化, 此时 S 空位缺陷已经形成。缺陷形成后与缺陷形成前 ($d = 0 \text{ \AA}$), 系统势能的差值即为 S 原子脱离晶格的能量势垒 E_b . E_b 与 S 原子初始动能 E_k 的关系如图 2(b) 所示, E_b 随 E_k 增加而增加。S 原子初始动能在 7.6—30.4 eV 之间时, 其相应的能量势垒在 7.3—8.2 eV, 变化幅度约为 1 eV. 所有非绝热模拟给出的能量势垒均高于绝热模拟给出的 6.9 eV. 这表明当考虑非绝热效应后, S 原子将消耗更多的能量以脱离 MoS_2 晶格的束缚, 且初始动能越大的 S 原子在脱离晶格的过程中消耗的能量越多。此外, 还可以注意到, 当 S 原子初始动能不超过 20.9 eV 时, 随着初始动能的增长, E_b 增幅基本保持线性; 而当初始动能从 20.9 eV 增至 22.8 eV 时, E_b 曲线出现阶跃式增长; 随后, 其增速再次放缓。

3.2 非绝热跃迁

首先忽略 SOC, 在非绝热模拟中, 电子能级随 S 原子距离 d 的变化关系如图 3(a) 所示, 红色气泡表示该能级被电子占据, 气泡大小表示电子的占据数。随着脱离晶格的 S 原子的运动距离 d 不断增加, 初始时价带里的两条简并的能级能量上升(这两条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成), 而导带里的一条能级能量下降(这条能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道构成)。在 $d = 1.9 \text{ \AA}$ 时, 以上 3 条能级的能量发生交叉。我们注意到能级交叉时并未打开能隙, 这表明这些

能级相互之间不耦合。能级交叉后，两条简并的 p_x 和 p_y 能级的能量继续上升，而 p_z 能级的能量继续下降。由于能级间不耦合，电子不会在能级间跃迁。

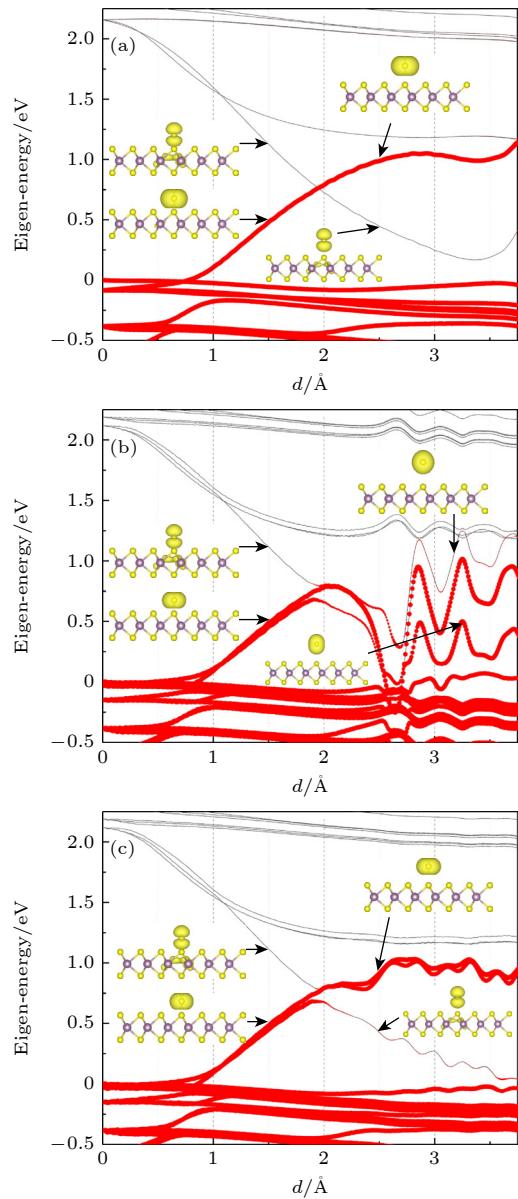


图 3 系统能级随 S 原子运动距离 d 的变化情况。能级上的红色气泡表示该能级被电子占据，气泡大小表示电子占据数。插图为箭头所指能级的电荷分布 (a) 不考虑 SOC; (b) 考虑 SOC 且脱离晶格的 S 原子的初始动能较低 ($E_k = 15.2$ eV); (c) 考虑 SOC 且脱离晶格的 S 原子的初始动能较高 ($E_k = 30.4$ eV)

Fig. 3. Energy levels of the system as a function of the atom distance d . Red bubble on an energy level indicates that the energy level is occupied by electrons, and the size of the bubble indicates the number of electrons occupied. The insets show the charge densities of the corresponding states: (a) Without SOC; (b) with SOC and a low initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 15.2$ eV); (c) with SOC and a high initial kinetic energy of the S atom ($E_k = 30.4$ eV).

迁，因而 p_x 和 p_y 两条能级一直是满占据的，而 p_z 能级一直是空的。

考虑 SOC 后，电子能级随 S 原子距离 d 的变化如图 3(b) 和图 3(c) 所示。与无 SOC 的情况类似，随着 d 的不断增加，初始时价带里的两条双重简并能级的能量上升，而导带里的一条双重简并能级的能量下降。但与无 SOC 情况不同的是，当这些能级发生交叉时打开了带隙，这表明能级之间存在耦合。在能级交叉前，能量低的两条能级由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成，能量高的能级则由脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道构成；能级交叉后，由于能级间存在耦合，其轨道成分也出现混合，能量最低的能级的主要成分是脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道，其他能量高的能级的主要成分是脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道，即交叉前后能级顺序发生反转，这也与无 SOC 的情况相同。此外，发现 p_x 和 p_y 能级中只有一条和 p_z 能级耦合，另一条 p_{xy} 能级不参与耦合。不参与耦合的能级一直是满占据，而电子可以在相互耦合的能级间发生跃迁。

电子的这种非绝热跃迁可以用 LZ 跃迁模型描述 [34,35]。对于两个随绝热参数 x 变化的本征能级，含时薛定谔方程可以表示为

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1(x) & \Omega/2 \\ \Omega/2 & E_2(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Phi_1 \\ \Phi_2 \end{pmatrix}, \quad (2)$$

其中 $\Phi_{1,2}$ 为这两个本征态， Ω 为两态之间的耦合系数； $E_{1,2}$ 为无耦合 ($\Omega = 0$) 时两本征态所对应的本征能量，并且其值在 x_c 处相等。当考虑耦合后，两本征能级在 x_c 处不再相等。反映在能级演化图像上，原本发生交叉的本征能级在考虑耦合后打开了一定宽度的能隙。

如果电子在远离 x_c 处时处于某一本征能级上，当逐渐靠近并越过 x_c 点时，电子有机会从该能级跃迁至另一能级，其跃迁几率 P_{LZ} 符合

$$P_{LZ} = \exp \left[-2\pi(\Omega/2)^2 / (\hbar v_s \beta) \right], \quad (3)$$

其中， β 为两本征能级在 x_c 处斜率的差，即

$$\beta = \left| \frac{\partial E_1(x)}{\partial x} - \frac{\partial E_2(x)}{\partial x} \right|_{x=x_c}. \quad (4)$$

这里， $v_s = \frac{dx}{dt}$ 为系统变化的本征速度。 P_{LZ} 与 v_s 呈正相关。对于 MoS₂ 系统，电子跃迁几率与脱离晶格 S 原子的运动速度呈正相关。

为了更清晰直观地阐述 S 空位形成过程中电

子的跃迁规律, 给出了不同原子运动速度条件下, 相关能级上的电子数目变化情况, 如图 4 所示. 低速时 (图 4(a), S 原子的初始动能为 15.2 eV), 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 当 S 原子运动距离 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近时开始出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 大约有 0.28 个电子占据. 相应地, 能量低的能级在能级交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 是满占据的, 在交叉后 (此时能级的主要成分为脱离晶格 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数约为 1.7. 比较能级交叉前后 p_z 轨道和 p_{xy} 轨道上的电子占据数可知, 存在约 1.7 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道. 在绝热近似下, 能量高的能级上应无电子占据而能量低的能级上电子应满占据, 因此在 S 原子脱离晶格形成空位缺陷的过程中存在显著的非绝热效应. 此外, 电子的占据情况与不考虑 SOC 时截然不同. 这也表明, 尽管在整个过程中系统没有产生磁矩、时间反演对称性没有被打破、所有能级都是二重简并的, 但 SOC 仍然起了很重要的作用, 因而必须被考虑.

高速时 (图 4(b), S 原子的初始动能为 30.4 eV), 能量高的能级在交叉前 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道) 电子占据数为 0, 同样在 $d = 1.8 \text{ \AA}$ 附近出现电子占据, 当 $d > 2.4 \text{ \AA}$ 后 (此时能级的主要成分为脱离晶格的 S 原子的 p_{xy} 轨道) 电子占据数为 1.82. 能级交叉前低能量的 p_{xy} 轨道是满占据, 因此大约有 0.18 个电子从 p_{xy} 轨道跃迁至 p_z 轨道.

能级交叉后, 能量高的能级上的电子占据数随 S 原子初始动能的变化如图 4(c) 所示. 随着 S 原子的初始动能增大, 能量高的能级上的电子占据数增加, 即非绝热效应增强, 这也与 LZ 模型相符. 由于电子占据了能量高的能级, 推高了系统的能量, 因此非绝热效应导致 S 原子脱离晶格的势垒上升, 即 S 原子空位形成所需的能量增加, 这就解释了图 2(b) 中势垒随 S 原子的初始动能增加而增加的趋势.

除能级上的电子占据数外, 有电子占据的能级的能量也会影响 S 原子脱离晶格的能量势垒. 比较图 3(b) 和图 3(c), 注意到在低速和高速两种情况下, 能级交叉后其能量的走势也不尽相同. 在低速情况下, 如图 3(b) 所示, 虽然各能级的能量出现一定程度的振荡, 但总的走势是在能级交叉后其能量降低; 在高速情况下, 如图 3(c) 所示, 在能级交叉后, 电子主要占据的能级则能量升高. 特别指出, 虽然如上所述其中一条 p_{xy} 轨道能级不与其他能级耦合, 但由于这条能级上一直是满占据, 因此该能级的能量走势仍对 S 原子脱离晶格的势垒有重要影响: 当该能级的能量降低时, S 原子脱离晶格的势垒也较低, 而当该能级的能量升高时, 势垒也将被推高.

能级能量走势的差异是由库仑相互作用导致. 不参与耦合的能级主要由脱离晶格的 S 原子的 p_x 和 p_y 轨道构成, 与能量高的能级的轨道成分相同. 当脱离晶格的 S 原子初始动能低时, 能量高的能级上的电子占据数小, 该能级与不耦合的能级之间的库仑排斥作用弱, 因此这两条能级能量的走势

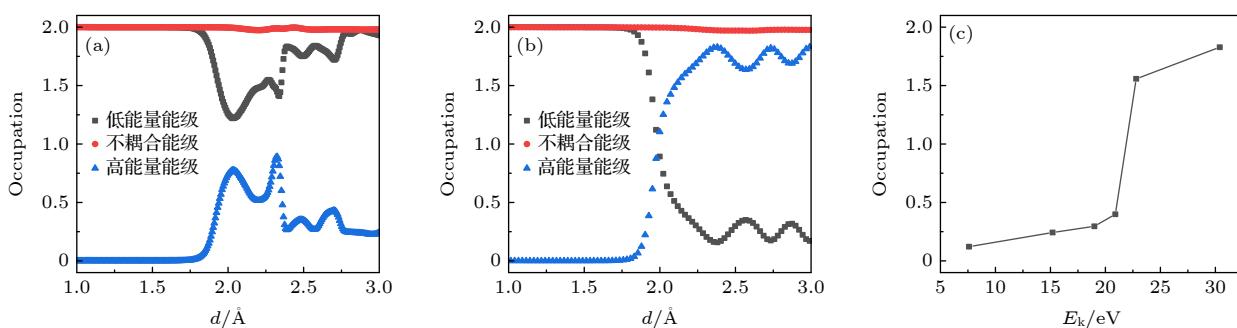


图 4 (a) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较低时 ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (b) 当脱离晶格的 S 原子初始动能较高时 ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), 相关能级上电子占据数的变化; (c) 原子运动距离 $d = 3 \text{ \AA}$ 时, 高能量能级上的电子占据数随 S 原子初始动能 E_k 的变化

Fig. 4. (a) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (b) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4 \text{ eV}$), the electron occupations on the relevant states as functions of the atom distance; (c) electron occupation on the high-energy state as a function of the initial kinetic energy E_k of the sputtered S atom, when the atom distance $d = 3 \text{ \AA}$.

下降。然而，当脱离晶格的 S 原子初始动能高时，能量高的能级上的电子占据数大，如图 4(c) 所示甚至超过 1.5，由于该能级和不耦合的能级轨道成分相同，能级之间的库仑排斥作用强，因此两条能级的能量都被推高。发现当 S 原子初始动能小于 20.9 eV 时，能级交叉后其能量普遍下降，而初始动能大于 22.8 eV 时，能级交叉后其能量普遍上升，即在 20.9—22.8 eV 附近存在转变。这一转变点与图 2(b) 中势垒的阶跃式增长所对应的 S 原子的初始动能一致。

根据以上讨论可知，当脱离晶格的 S 原子初始动能 E_k 较低时，即在 7.6—20.9 eV 之间时，随着 S 原子的初始动能增加，非绝热效应增强，更多电子占据能量高的能级 (LZ 模型)，因此 S 原子脱离晶格的势垒线性增加。当 E_k 从 20.9 eV 升至 22.8 eV 时，能量高的能级上的电子占据数迅速上升，且能级交叉后电子占据的能级能量走势由下降转变为上升，因此能量势垒呈现出阶跃式的增长。当 E_k 超过 22.8 eV 后，势垒随初始动能仍线性增长，其增长的斜率与 E_k 低于 20.9 eV 时相近，即在高速区势垒的增长仍由高能量能级的电子占据数增多导致。由此可见，图 2(b) 中 S 原子脱离晶格的势垒由 LZ 电子跃迁和能级间的库仑排斥共同决定。

3.3 电荷分布

下面讨论非绝热效应对 S 原子脱离晶格过程

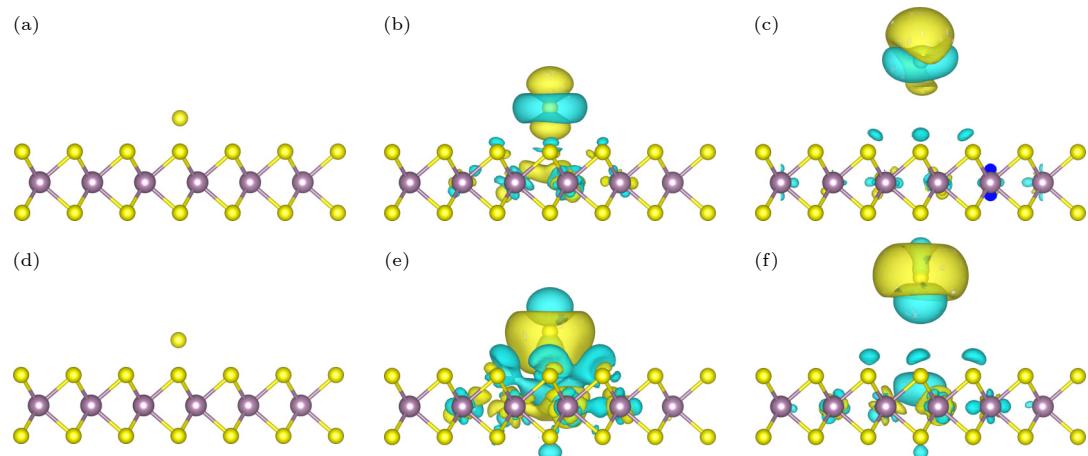


图 5 当脱离晶格原子的运动距离 d 取不同值时，非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差（蓝色和黄色等值面分别代表电荷的减少和增加）(a)—(c) 低速条件 ($E_k = 15.2$ eV) 下，(a) $d = 1.75$ Å, (b) $d = 2.25$ Å, (c) $d = 5.00$ Å; (d)—(f) 高速条件 ($E_k = 30.4$ eV) 下，(d) $d = 1.75$ Å, (e) $d = 2.25$ Å, (f) $d = 5.00$ Å

Fig. 5. Charge density difference between the non-adiabatic and adiabatic results at different atom distances d (Blue and yellow isosurfaces represent the charge depletion and accumulation respectively): (a)–(c) When the initial kinetic energy of the sputtered S atom is low ($E_k = 15.2$ eV), (a) $d = 1.75$ Å, (b) $d = 2.25$ Å, (c) $d = 5.00$ Å; (d)–(f) when the initial kinetic energy of the sputtered S atom is high ($E_k = 30.4$ eV), (d) $d = 1.75$ Å, (e) $d = 2.25$ Å, (f) $d = 5.00$ Å.

中电荷分布的影响。图 5 给出了脱离晶格的 S 原子在不同初始动能情况下，运动至距晶格不同位置时，非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度之差。

当 $d = 1.75$ Å 时，如图 5(a) 和图 5(d) 所示，非绝热模拟与绝热模拟所得的电荷密度分布相同。这是由于此时系统能级尚未发生交叉，电子完全处于基态，不存在非绝热效应。当 $d = 2.25$ Å 时，高能量的能级上出现了电子占据，非绝热效应已然显现。原子速度较低时，如图 5(b) 所示，非绝热模拟中电荷更多地出现在脱离晶格的 S 原子的 p_z 轨道上。这是因为如前所述，在低速情况下，能级交叉后大量电子从 p_{xy} 轨道跃迁到 p_z 轨道。当原子速度较高时，如图 5(e) 所示，非绝热模拟中电荷则更多是出现在 S 原子的 p_x 与 p_y 轨道上。这也是因为如前所述，在高速情况下，能级交叉后 p_z 轨道上几乎没有电子占据。这些结果表明非绝热效应影响了脱离晶格的 S 原子上电荷的轨道分布。此外，非绝热效应也导致 MoS_2 晶格内电荷分布的改变，且高速时这种改变更明显。当 $d = 5.00$ Å 时，S 原子完全脱离了晶格，空位缺陷已经形成。脱离晶格的 S 原子上的电荷分布情况与 $d = 2.25$ Å 时的类似，即在低速情况下，其 p_z 轨道上电荷更多，而在高速情况下，其 p_{xy} 轨道上电荷更多。还可以看到，不论原子初始动能如何， MoS_2 晶格中的电荷都减少，即 S 原子脱离晶格的过程中从晶格内多带走了一部分电荷。

为更清楚地了解脱离晶格 S 原子上的电荷变化情况, 利用 Hirshfield 算法^[36]计算了该原子上的电荷数, 其结果如图 6 所示。随着脱离晶格的 S 原子逐渐远离 MoS₂, 该原子上的电荷数不断增加。当 S 原子的运动距离 $d < 1.8 \text{ \AA}$ 时, 能级尚未交叉, 系统内不存在非绝热效应, 因此脱离晶格的 S 原子所携带的电荷数目不依赖于其初始动能。当 $d > 1.8 \text{ \AA}$ 时, 电子跃迁开始发生, 图 6 中不同初始动能所对应的曲线开始展现出差异。无论初始动能多大, 脱离晶格的 S 原子上的电荷数都大于 6, 即从晶格中带出了额外的电荷。其基本趋势是随着 S 原子的初始动能增大, 非绝热效应变强, S 原子带出的电荷数也增大, 即在 S 原子空位缺陷附近留下了更多的空穴。这说明非绝热效应也改变了晶格中缺陷处的电荷分布。

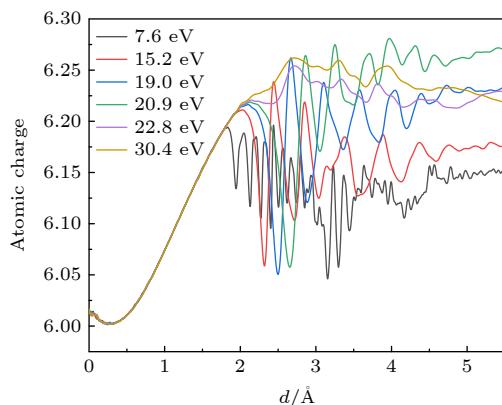


图 6 不同初始动能下, 非绝热模拟中脱离晶格的 S 原子上的电荷数随 d 的关系

Fig. 6. Number of charges on the sputtered S atom as a function of d with different initial kinetic energies.

4 结 论

采用 TDDFT 模拟研究了 MoS₂ 系统中的 S 原子脱离晶格形成空位缺陷过程中的电子动力学。S 原子脱离晶格时具有很大的初始动能, 该过程是非绝热的, 涉及到系统内的电子跃迁至激发态。非绝热效应的出现影响了 S 原子脱离晶格的能量势垒。相比于绝热近似, 考虑非绝热效应后 S 原子需消耗更多能量以脱离晶格的束缚。随着 S 原子的初始动能增大, 更多电子被激发到高能量的能级, 即非绝热效应变强。当 S 原子的初始动能大于 22 eV 后, 由于大量电子占据了高能量的 p_{xy} 能级, 库仑排斥作用使得 p_{xy} 能级的能量进一步上升。电子的

非绝热跃迁和库仑作用共同导致了 S 原子脱离晶格的能量势垒随初始动能增加而增加, 并在 $E_k = 22 \text{ eV}$ 附近发生阶跃式增长。此外, 非绝热效应还使得 S 原子脱离晶格时携带了更多的电子, 即在晶格中空位缺陷附近留下空穴。在低速情况下, 脱离晶格的 S 原子上电荷更多地分布在 p_z 轨道, 而在高速情况下, 电荷则更多地分布在 p_{xy} 轨道。值得指出的是, 尽管在 S 原子脱离晶格的过程中系统并未产生磁矩, 但 SOC 仍然对系统性质有不可忽略的影响, 因此必须被考虑。

利用非绝热模拟, 考虑系统中电子跃迁带来的影响, 对 MoS₂ 系统中的 S 原子空位形成过程有了更清晰、深入的认识。相比于绝热模拟, 非绝热的模拟结果更加接近真实的实验情形, 也能更准确地反映材料理化性质的变化过程。除 S 原子空位外, MoS₂ 材料其他缺陷的形成中也可能涉及到非绝热过程, 因此也可以利用 TDDFT 方法研究其他缺陷形成过程中的电子动力学。此外, 由于其他过渡金属硫属化合物与 MoS₂ 有相似的物理性质, 我们预期在这些材料中能观察到相似的电子非绝热动力学行为。

参考文献

- [1] Bozheyev F, Ellmer K 2022 *J. Mater. Chem. A* **10** 9327
- [2] Khatua D P, Singh A, Gurung S, Khan S, Tanwar M, Kumar R, Jayabalan J 2022 *J. Phys. Condens. Matter.* **34** 155401
- [3] Ganatra R, Zhang Q 2014 *ACS Nano* **8** 4074
- [4] Singh E, Singh P, Kim K S, Yeom G Y, Nalwa H S 2019 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11** 11061
- [5] Nawz T, Safdar A, Hussain M, Sung Lee D, Siyar M 2020 *Crystals* **10** 902
- [6] Sanikop R, Sudakar C 2019 *ACS Appl. Nano Mater.* **3** 576
- [7] Islam M M, Dev D, Krishnaprasad A, Tetard L, Roy T 2020 *Sci. Rep.* **10** 21870
- [8] Wu F, Tian H, Shen Y, Hou Z, Ren J, Gou G Y, Sun Y B, Yang Y, Ren T L 2022 *Nature* **603** 259
- [9] Cao Y 2021 *ACS Nano* **15** 11014
- [10] Zhao G Y, Deng H, Nathaniel T, Michael G, Abdellah L, Peng Q, Yan J A, Wang C D, Lan Y C 2019 *Appl. Sci.* **9** 678
- [11] Pandey M, Rasmussen F A, Kuhar K, Olsen T, Jacobsen K W, Thygesen K S 2016 *Nano Lett.* **16** 2234
- [12] Wang Y Q, Deng L J, Wei Q L, Wan Y, Liu Z, Lu X, Li Y, Bi L, Zhang L, Lu H P, Chen H Y, Zhou P H, Zhang L B, Cheng Y C, Zhao X X, Ye Y, Huang W, Pennycook S J, Loh K P, Peng B 2020 *Nano Lett.* **20** 2129
- [13] Taffelli A, Dirè S, Quaranta A, Pancheri L 2021 *Sensors* **21** 2758
- [14] Sorkin V, Zhou H, Yu Z G, Ang K W, Zhang Y W 2022 *Sci. Rep.* **12** 18001
- [15] Wang Y, Liu S, Li Q, Quhe R, Yang C, Guo Y, Zhang X, Pan Y, Li J, Zhang H, Xu L, Shi B, Tang H, Li Y, Yang J,

- Zhang Z, Xiao L, Pan F, Lu J 2021 *Rep. Prog. Phys.* **84** 056501
- [16] Cheng Y, Wan R, Li L, Liu Z, Yan S, Li L, Wang J, Gao Y 2022 *J. Opt.* **24** 2040
- [17] Cheng Y, Song H, Wu H, Zhang P, Tang Z, Lu S 2020 *Chem. Asian J.* **15** 3123
- [18] Xie Y, Liang F, Chi S, Wang D, Zhong K, Yu H, Zhang H, Chen Y, Wang J 2020 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **12** 7351
- [19] Yang Z, Zhu L, Lü C, Zhang R, Wang H, Wang J, Zhang Q 2021 *Mater. Chem. Front.* **5** 5880
- [20] Komsa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [21] Susi T, Meyer J C, Kotakoski J 2019 *Nat. Rev. Phys.* **1** 397
- [22] Yoshimura A, Lamparski M, Kharche N, Meunier V 2018 *Nanoscale* **10** 2388
- [23] Ugurlu O, Haus J, Gunawan A A, Thomas M G, Maheshwari S, Tsapatsis M, Mkhyan K A 2011 *Phys. Rev. B* **83** 113408
- [24] Lehnert T, Lehtinen O, Algara-Siller G, Kaiser U 2017 *Appl. Phys. Lett.* **110** 033106
- [25] Tai K L, Huang C W, Cai R F, Huang G M, Tseng Y T, Chen J, Wu W W 2020 *Small* **16** 1905516
- [26] Meyer J C, Eder F, Kurasch S, Skakalova V, Kotakoski J, Park H J, Roth S, Chuvilin A, Eyhusen S, Gred B, Krasheninnikov A V, Kaiser U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **108** 196102
- [27] Kretschmer S, Lehnert T, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2020 *Nano Lett.* **20** 2865
- [28] Runge E, Gross E K 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997
- [29] Jia W, Fu J, Cao Z, Wang L, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *J. Comput. Phys.* **251** 102
- [30] Jia W, Cao Z, Wang L, Fu J, Chi X, Gao W, Wang L W 2013 *Comput. Phys. Commun.* **184** 9
- [31] Hamann D R, Schlüter M, Chiang C 1979 *Phys. Rev. Lett.* **43** 1494
- [32] Hamann D R 2013 *Phys. Rev. B* **88** 085117
- [33] Shen Y T, Xu T, Tan X D, He L B, Yin K B, Wan N, Sun L T 2018 *Adv. Mater.* **30** 1705954
- [34] Zener C 1932 *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **137** 696
- [35] Olson A J, Wang S J, Niffenegger R J, Li C H, Greene C H, Chen Y P 2014 *Phys. Rev. A* **90** 013616
- [36] Wang L W 2002 *Phys. Rev. B* **65** 153410

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants •
COVER ARTICLE

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂^{*}

Wang Yue Ma Jie[†]

(Key Lab of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (MOE), School of Physics,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 15 May 2023; revised manuscript received 13 July 2023)

Abstract

Defect is one of the central issues in semiconductors. MoS₂ is sensitive to irradiation and can be damaged by electron beams, accompanied with the generation of sulfur vacancies. However, the dynamics for the defect generation process is still unclear. In this work, we employ the time-dependent density functional theory to simulate the process of a sulfur atom sputtering from the MoS₂, producing a sulfur vacancy defect in the lattice. We find that there exists a strong non-adiabatic effect in the process.

During the formation of the sulfur vacancy, there exist electron transitions which can be described by the Landau-Zener model. As the sulfur atom leaves away from the lattice, two energy levels from the valence bands rise up and one energy level from the conduction band falls down. When the spin-orbit coupling (SOC) is not considered, those levels do not couple with each other. However, when the SOC is taken into account, electrons can transit between those levels. The transition probability is related to the kinetic energy of the sputtered sulfur atom. As the kinetic energy of the sulfur atom increases, the non-adiabatic electron transitions are enhanced. The evolution of the energy levels is also strongly dependent on the kinetic energy of the sputtered sulfur atom, which is induced by the non-adiabatic electron transition. It is worth noting that the SOC plays a key role in sputtering sulfur atoms, although the system produces no magnetic moments in the whole process.

The non-adiabatic effect enhances the energy barrier of the sulfur sputtering. As the initial kinetic energy of the sputtered sulfur atom increases, the energy barrier increases, and exhibits a jump around the initial kinetic energy of ~22 eV, which can be explained by the non-adiabatic electron occupation and the Coulomb repulsion. Beside the energy barrier, the non-adiabatic effect also modifies the charge distribution. When the kinetic energy of the sputtered sulfur atom is relatively low, more electrons occupy the p_z level; when the kinetic energy is relatively high, more electrons occupy the p_{xy} level instead. The sputtered sulfur atom always carries a bit more electrons, leaving holes around the vacancy defect.

Our work reveals the dynamics of the sulfur sputtering and vacancy formation in MoS₂, particularly the non-adiabatic effect in the process. It builds the theoretical foundation for defect engineering.

Keywords: non-adiabatic dynamics, vacancy defect, MoS₂, time-dependent density functional theory

PACS: 61.72.jd, 61.80.Az, 68.55.Ln

DOI: [10.7498/aps.72.20230787](https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074032).

† Corresponding author. E-mail: majie@bit.edu.cn



MoS₂中S原子空位形成的非绝热动力学研究

王月 马杰

Non-adiabatic dynamic study of S vacancy formation in MoS₂

Wang Yue Ma Jie

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 226101 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20230787

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230787>

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

石墨烯/碳化硅异质界面热学特性的分子动力学模拟

Thermal property of graphene/silicon carbide heterostructure by molecular dynamics simulation

物理学报. 2021, 70(18): 187302 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210613>

冲击加载下环三亚甲基三硝胺的初始动态响应及反应机理

Initial dynamic response and reaction mechanism of cyclotrimethylenetrinitramine under shock loading

物理学报. 2021, 70(15): 158202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201279>

离子辐照对磷烯热导率的影响及其机制分析

Effect of ion irradiation on thermal conductivity of phosphorene and underlying mechanism

物理学报. 2022, 71(5): 056101 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211857>

(Cu,N)共掺杂TiO₂/MoS₂异质结的电子和光学性能:杂化泛函HSE06

Electronic and optical performances of (Cu, N) codoped TiO₂/MoS₂ heterostructure photocatalyst: Hybrid DFT (HSE06) study

物理学报. 2018, 67(23): 233101 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20181520>

几种典型含能材料光激发解离的含时密度泛函理论研究

Theoretical research of time-dependent density functional on initiated photo-dissociation of some typical energetic materials at excited state

物理学报. 2021, 70(20): 203301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210670>

V掺杂二维MoS₂体系气体吸附性能的第一性原理研究

First-principles investigations on gas adsorption properties of V-doped monolayer MoS₂

物理学报. 2021, 70(8): 080701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202043>

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究^{*}宋雨心[#] 李玉琦[#] 王凌寒 张晓兰 王冲[†] 王钦生[‡]

(北京理工大学物理学院, 量子物理实验中心, 先进光电子学结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2023年6月16日收到; 2023年9月20日收到修改稿)

过渡金属硫族化合物由于其具有独特的结构和性质, 在光电子学、纳米电子学、储能器件、电催化等领域具有广泛的应用前景, 是一类被持续关注的代表性二维层状材料。在材料应用过程中, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能。因而, 对利用掺杂手段调控过渡金属硫族化合物器件响应性能的研究具有重要的意义。电化学离子插层方法的发展为二维材料的掺杂调控提供了新的手段。本文以 WS_2 为例, 采用电化学离子插层方法对厚层 WS_2 的掺杂特性进行优化, 观察到离子插入后器件电导率的显著增强(约200倍), 以及栅压对器件光电响应性能的有效且可逆的调控。本文通过栅压控制离子插层的方法实现对 WS_2 器件光电响应的可逆可循环调节, 为利用离子插层方法调控二维材料光电器件响应性能研究提供了实验基础。

关键词: WS_2 , 离子插层, 光电响应, 掺杂调控**PACS:** 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry**DOI:** [10.7498/aps.72.20231000](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000)

1 引言

二维材料具有优异的光学、电学、力学等性质^[1-3], 在近十几年来得到深入的研究。其中, MoS_2 , MoSe_2 , WS_2 , WSe_2 等过渡金属硫族化合物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 由于其独特的能带结构及合适的能隙大小^[4], 在光电子器件方面具有广泛的应用前景。近年来, 基于 TMDCs 材料体系的光电子器件方面的研究成果显著, 科研人员不断探索新的手段来挖掘和提高器件的性能。研究发现, 对材料掺杂特性的调控会极大地改变器件的响应性能, 因而, 对掺杂调控 TMDCs 器件响应性能的深入探索具有重要的意义。以往对于 TMDCs 材料的电学调控大多是利用固态栅电极^[5,6]或者离子液体^[7-9]对材料进行静电调控, 这些方法

虽然能够改变材料的掺杂特性, 但是由于静电调控能力有限, 对于 TMDCs 器件特别是基于 TMDCs 厚层材料的器件响应性能调控不够显著。随着对离子插层方法的研究逐渐深入, 利用电化学方法, 即在电极表面施加电场或电感使离子进入材料从而改变其性质的技术得到了发展。电化学离子插层的整个过程可以通过外加栅压控制, 并且当离子进入材料后反向改变栅压可以使离子撤离材料^[10], 这为二维材料的掺杂调控提供了新的手段。因此, 利用离子插层的掺杂形式来调节材料特性逐渐受到广泛关注^[11-13]。与以往利用固态栅电极施加垂直电场对材料进行静电掺杂相比, 离子插层形式的化学掺杂会将外来离子注入晶体, 充当电子受主或施主的角色, 从而更大程度地改变原有材料的掺杂特性。TMDCs 具有层状结构, 材料层内以共价键连接, 层间以范德瓦尔斯力连接, 该结构使得其具有

^{*} 国家重点研发计划(批准号: 2020YFA0308800, 2022YFA1206600)、国家自然科学基金(批准号: 12074036)和北京市自然科学基金(批准号: Z190006)资助的课题。

[#] 同等贡献作者。

[†] 通信作者。E-mail: chongwang@bit.edu.cn

[‡] 通信作者。E-mail: tsingson@bit.edu.cn

较大的层间距, 因而层间可以较容易地容纳碱金属离子 (Na^+ , K^+ , Li^+), 是离子插层调控材料物性研究的理想材料平台。采用栅压调控离子插入的方式, 可以在不破坏化学键的情况下通过离子掺杂提供对主体材料性质的可逆调节^[13]。

2013年, Wang等^[14]发现受控的离子插入对 MoS_2 材料光致发光具有较大的调制作用, 他们利用电化学方法控制插入 2H- MoS_2 纳米片的离子数量, 在离子插入后样品的光致发光强度得到明显增强。2015年, Yu等^[15]构建了一种称为“离子场效应晶体管”的新型器件, 在其外部施加栅极电压驱动 Li^+ 进出薄层 1T- TaS_2 的原子层, 实现了大量的电荷掺杂, 同时可以通过栅极控制相变来调制材料的电子特性。同年, Xiong等^[16]使用两种方法, 在覆盖锂颗粒的栅极施加电压的电化学方法和在锂离子溶液中浸泡 2 h 的化学方法进行离子插层, 在透射谱中观察到插层后的材料的光透射率有大幅提高。2021年, Muscher等^[17]通过在 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 中电化学插入少量 Li^+ , 发现了材料结构出现大幅膨胀, 实现了对 WTe_2 二维层平面的大规模单轴拉伸。Wang等^[18]在2022年对 $\text{T}_d\text{-WTe}_2$ 进行 Li^+ 插层, 在电阻随温度变化的测试中观察到能带结构变为半导体型, 同时载流子浓度减小 2 个数量级。

上述工作展示了离子插层可以作为材料结构及光学、电学等性质的有效调控手段, 但是目前对于利用离子插层手段调控材料光电性能的研究相对较少。本文重点关注对于离子插层调控材料光电性能的研究, 利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电流显微成像手段, 研究了锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控。实验结果显示, WS_2 光电器件的光电响应大小随离子插入发生了显著变化。在 0—3 V 内调控栅极电压, 可以使器件光电响应幅值在一侧电极附近随栅压增大逐步增强, 而在另一侧电极附近随栅压增大持续减小。当栅压由 3 V 降至 0 V 时, 器件光电响应基本回到初始状态。该结果证明了离子插层能够可逆地调控 WS_2 光电器件的光电响应行为。实验同时发现, 在上述栅压调控过程中, 拉曼光谱中未观察到新的拉曼峰出现及拉曼峰移动, 这说明 WS_2 在插层过程中样品结构未发生相变。本文证实了 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据。

2 实验结果与讨论

首先采用机械剥离方法^[19]在 Si/SiO_2 衬底上制备 WS_2 厚层样品, 并对样品进行了拉曼光谱表征。剥离的样品大小约为 $15 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, 而后通过电子束曝光技术在样品上进行曝光并利用电子束蒸发镀膜 (Cr/Au , 5 nm/100 nm) 制备了源漏电极和栅电极, 如图 1(b) 所示, 其中源漏电极宽度均为 $2 \mu\text{m}$, 相距约 $15 \mu\text{m}$, 栅电极窗口大小为 $80 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$, 距离样品约 $40 \mu\text{m}$ 。在手套箱中, 将无水乙腈倒入聚环氧乙烷 (PEO) 和双三氟甲烷磺酰亚胺锂 (LiTFSI) 中, 搅拌直至均匀透明获得锂离子凝胶^[20]。将获得的锂离子凝胶滴在载有 WS_2 器件的衬底上, 并通过匀胶机旋涂获得锂离子凝胶薄膜, 将其在真空中放置 4 h 蒸发掉溶剂, 最终可以获得用于 Li^+ 插层调控的 WS_2 器件。图 1(c) 显微照片显示器件旋胶均匀, 样品清晰。由于锂离子凝胶对空气敏感, 所以本文所有的测试均在真空环境下进行。

首先测试了栅压 V_G 对 WS_2 器件电阻的调控效果。在栅压调控过程中, 施加负栅压可能会导致锂离子凝胶中的大尺寸负离子进入样品, 而施加过大的正栅压则使得更多的 Li^+ 进入样品造成较大的结构畸变, 可能使得插层调控得到无法逆转且不可控制的结果^[21,22]。因此为了避免插层发生不可逆的变化, 选择栅压调控范围为 0—3.2 V, 将栅压以 1 mV/s 的速度从 0 V 增至 3.2 V, 同时对器件源漏电极两端电阻进行测量。图 2(b) 在对数坐标下展示了器件电阻随栅压的变化, 由实验数据可以看出, 器件电阻由 $V_G = 0$ 下的 $4 \times 10^6 \Omega$, 变化为 $V_G = 3.2 \text{ V}$ 下的 $2 \times 10^4 \Omega$ 。在调控过程中, 当栅压处于 1—2 V 之间时, 电阻快速减小, 而在其他栅压范围内, 阻值变化相对平缓。在栅压调节至 $V_G = 2.0$, 2.5 , 3.0 , 3.2 V 处各停留 15 min, 测量该段时间内电阻随时间的变化, 从图 2(c) 可以看出, 在每一栅压下停留时, 电阻会持续减小, 但变化速率呈下降趋势。由此说明在栅压作用 Li^+ 下随时间持续插入 WS_2 样品, 并随插层过程逐渐趋于稳定。在给定栅压的情况下, 离子插层过程需要一定时间才能达到平衡, 这也对应了图 2(b) 中同一栅压下阻值出现的不连续突变。在去插层过程中, 以 1 mV/s 的速度将栅压从 3.2 V 连续降至 0 V, 在此过程中虽然

样品的电阻整体有很大的增大,但在 $V_G = 0$ V时未完全恢复到初始数值。分析原因主要有两个,一方面离子的运动是一个动态过程,当栅压保持不变时 Li^+ 脱离样品的过程仍在进行,达到平衡需要一

定的时间;另一方面,当 Li^+ 数量插入过多时,可能会导致一些 Li^+ 无法脱出材料,器件不能从锂化状态中完全恢复,而较厚的样品容纳更多的 Li^+ ,所以这种现象在厚层 WS_2 样品中尤为明显。

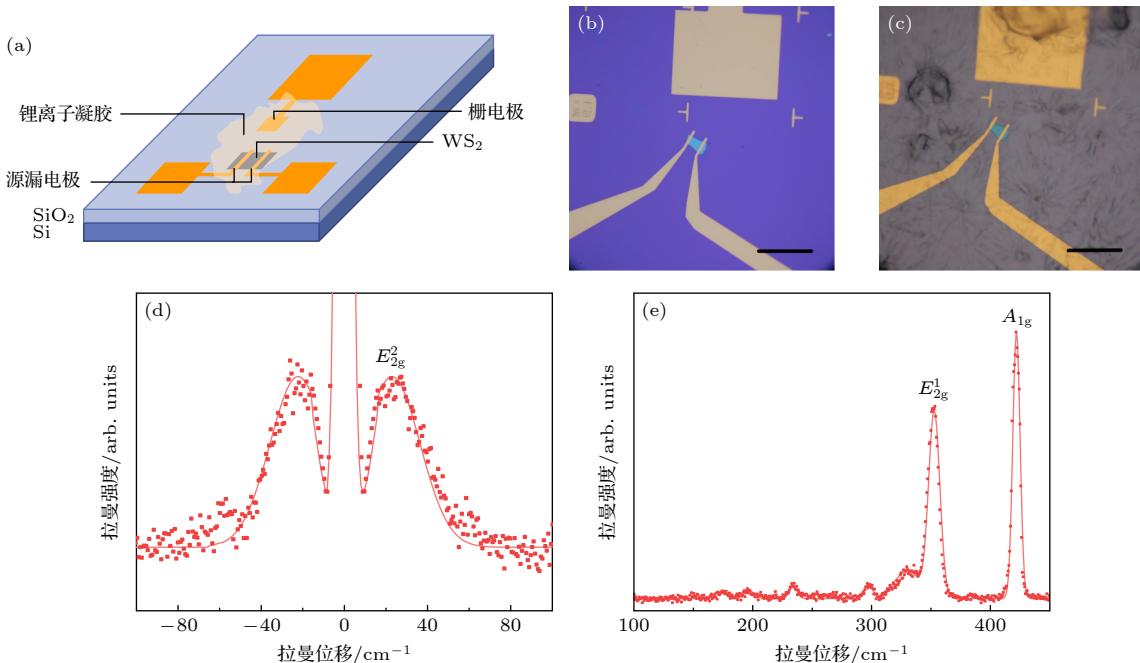


图 1 (a) WS_2 器件结构示意图; (b) 旋涂锂离子凝胶前的 WS_2 器件显微图像, 样品尺寸约为 $15 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, 源漏电极宽度约 $2 \mu\text{m}$, 栅电极尺寸约为 $80 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$; (c) 旋涂锂离子凝胶后器件显微图像; (d), (e) WS_2 样品不同波段的拉曼光谱表征, 所有峰位与 WS_2 特征峰吻合. 图中比例尺均为 $50 \mu\text{m}$

Fig. 1. (a) Schematic diagram of WS_2 device for ion intercalation; (b) optical image of WS_2 device before spin coating lithium ion gel, the size of sample is about $15 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, the width of the source and drain electrode is about $2 \mu\text{m}$, and the size of the gate electrode is about $80 \mu\text{m} \times 100 \mu\text{m}$; (c) optical image of device after spin coating lithium ion gel; (d), (e) Raman spectra characterization of the bulk WS_2 , all the peaks showed in Raman spectra are consistent with the characteristic peaks of WS_2 . The scale bars are $50 \mu\text{m}$.

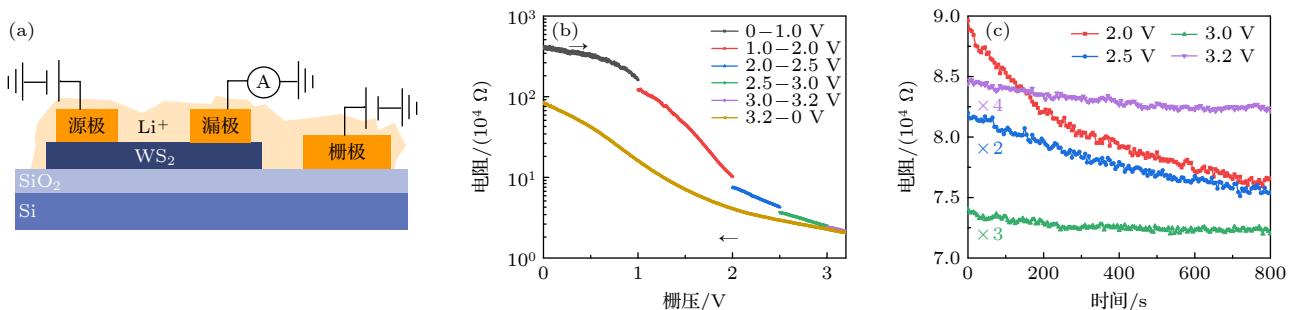


图 2 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) 离子插层过程电阻的测试示意图, 在栅电极施加不同栅压 V_G , 源电极施加偏压 $V_B = 0.5$ V, 漏电极读取不同 V_G 下的电流值; (b) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 1 mV/s . 图中箭头表示增加栅压(插层, Li^+ 进入 WS_2)和减小栅压(去插层, Li^+ 离开 WS_2)的过程; (c) WS_2 电阻随时间的变化曲线, 其中不同颜色的曲线代表测试时在不同的栅压停留

Fig. 2. Gate voltage dependence of source-drain resistance of WS_2 devices: (a) Schematic diagram of resistance measurement during ion intercalation, gate voltage V_G was applied from the gate electrode with a bias voltage of $V_B = 0.5$ V at the source electrode, the currents under different V_G were measured at the drain electrode; (b) gate voltage dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of 1 mV/s , the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (c) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation, waiting at different gate voltages is represented by curves in different colors.

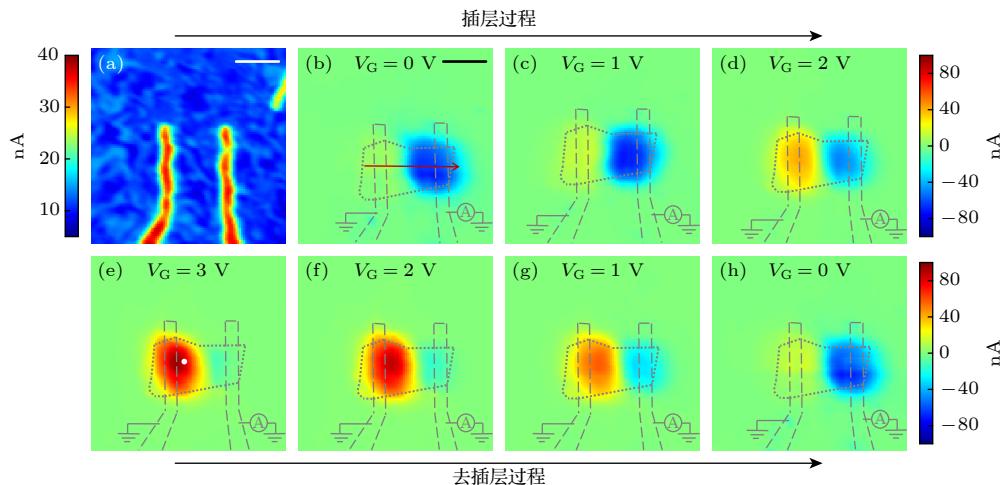


图 3 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化, 激发光波长为 633 nm, 功率为 80 μW , 使用 40 \times 物镜进行聚焦, 聚焦后光斑直径约 4 μm (a) 零栅压下的扫描反射图像; (b)–(h) 不同栅压下的扫描光电流图像, 标注数值为栅压大小, 黑色箭头表示插层(增大栅压, Li^+ 进入 WS_2)和去插层(减小栅压, Li^+ 离开 WS_2)的过程. 图中所有比例尺为 10 μm

Fig. 3. Scanning photocurrent images of WS_2 device under 633 nm excitation light with a power of 80 μW at 0 V bias, the excitation light is focused using a 40 \times objective lens and the focused spot size is about 4 μm : (a) Scanning reflection image under 0 V gate voltage; (b)–(h) scanning photocurrent images at different gate voltages, the marked value is the magnitude of gate voltage, and the black arrows represent the intercalation (increasing gate voltage, Li^+ moving towards WS_2) and de-intercalation (decreasing gate voltage, Li^+ leaving WS_2) processes. The scale bars are 10 μm .

接下来利用扫描光电流显微成像手段, 研究了利用栅压控制离子的插层对厚层 WS_2 光电器件的光电响应性能的调控. 由上述栅压调控器件电阻的实验结果可知, 离子插层在栅压变化后需要一定的时间才能达到相对稳定的状态, 为使响应测试结果尽可能准确, 在调控栅压 $V_G = 1, 2, 3$ V 后停留 30 min, 再进行扫描光电流测试. 在图 3 的扫描光电流图像中, 随着栅压的增大, 可以观察到在两个电极附近的光电响应的幅值和范围发生了明显的变化. 具体来讲, 光电响应幅值在一侧电极附近随着栅压的增大逐渐增强, 而在另一侧电极附近则持续减小, 这表明栅压对器件的响应性能有显著的调控作用. 当撤去栅压后, 光电响应的恢复过程在逐渐进行, 随着栅压的降低, 可以观察到两电极附近的光电响应逐渐向初始状态恢复, 最终可以完全还原到初始情况, 这表明在整个插层-去插层循环的过程中, 栅压对器件的响应性能调控有着良好的可逆性. 扫描光电流测试的结果表明, 栅压能有效地调节器件的光电性能, 通过改变栅压的大小, 可以改变器件的光电响应幅值和范围, 从而实现对器件光电性能的精确控制.

为了更直观地观察光电响应大小随着栅压调控的变化, 对 WS_2 器件上某一固定点的光电流随栅压调控的变化进行测试. 在实验中, 使用波长为 633 nm 的激光, 将其聚焦在 WS_2 器件的特定位

置, 并以 0.1 mV/s 的速率连续改变栅压, 记录下相应的光电流值, 得到光电流的栅压依赖曲线. 随着栅压的变化, 我们观察到光电流的变化趋势. 由图 4 可以看出, 光电流的大小在 $V_G = 2$ –3 V 附近达到最大值, 响应最大值约为 $V_G = 0$ V 下响应幅度的 5 倍, 与扫描光电流图像中的结果一致.

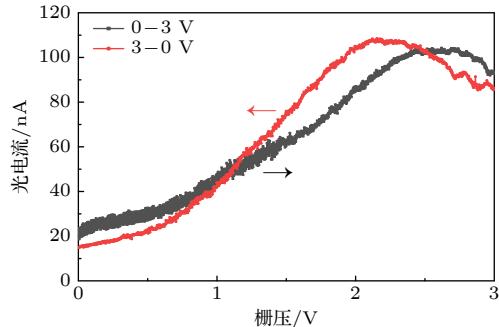


图 4 零偏压下 WS_2 器件的光电流响应的栅压依赖曲线. 激发光波长为 633 nm、功率为 80 μW , 激光光斑位置为图 3(e) 中白色圆圈, 栅压变化的速率为 0.1 mV/s, 黑色箭头和曲线代表增大栅压(插层)的过程, 红色箭头和曲线表示减小栅压(去插层)的过程

Fig. 4. Gate voltage dependence of photocurrent of WS_2 device at 0 V bias, the wavelength of excitation light is 633 nm and the power is 80 μW , the white circle in Fig. 3(e) indicates the focus position of laser, gate voltage changes at a rate of 0.1 mV/s, the black arrow and curve show the process of increasing gate voltage (intercalation), and the red arrow and curve show the process of decreasing gate voltage (de-intercalation).

在 $V_G = 3$ V 时, 停留 15 min 使插层尽可能稳定, 这段时间内 Li^+ 仍在进入样品, 故出现了栅压上升和下降两条曲线的光电流值突变。另外, 在调节栅压的上升与下降过程中, 光电流的大小展现出一定的回滞现象。这一方面可能是由于过电位效应的存在, 即电化学反应实际运行时由于需要克服一些动力学等其他过程的阻碍, 使得工作电位高于平衡电位^[23]。另一方面, 可能是施加栅压的速率略高于离子插层稳定的速率, 使得在栅压调控过程中由于离子插层浓度未完全达到平衡状态而造成了往返过程出现的回滞现象。

接下来测试了激发光的不同波长下 WS_2 光电响应在离子调控过程的变化情况。厚层 WS_2 为间接带隙材料, 带隙大小约为 1.4 eV^[24]。为研究不同波长激发下器件的响应, 除之前实验中使用的大于材料带隙的光子能量 $E_{\text{ph}} = 1.96$ eV ($\lambda = 633$ nm) 的激发光进行激发外, 我们还使用光子能量在带隙附近 $E_{\text{ph}} = 1.4$ eV ($\lambda = 880$ nm) 以及光子能量低于带隙的 $E_{\text{ph}} = 1.24$ eV ($\lambda = 1000$ nm) 的激发光进行测试。在 $E_{\text{ph}} = 1.4$ eV 和 $E_{\text{ph}} = 1.24$ eV 激发光的激发下, WS_2 器件在插层-去插层过程中扫描光电流的测试结果如图 5 所示。

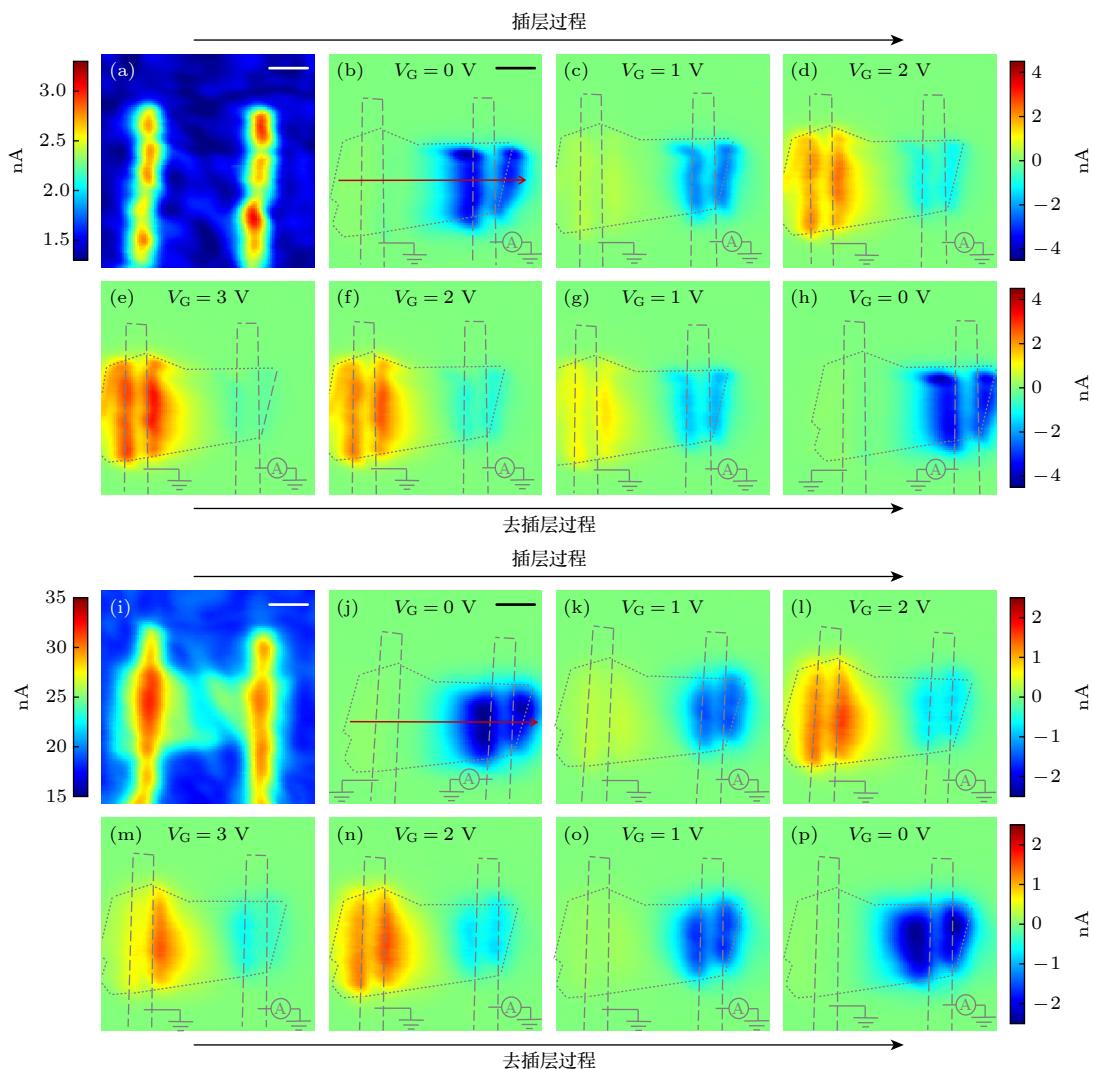


图 5 零偏压下 WS_2 器件的扫描光电流图像随栅压的变化 (a)–(h) 激发光波长为 880 nm、功率为 80 μW , 其中 (a) 是零栅压下 WS_2 器件的扫描反射图像; (b)–(h) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像; (i)–(p) 激发光波长为 1000 nm, 功率为 80 μW , 其中 (i) 是零栅压下 WS_2 的扫描反射图像, (g)–(p) WS_2 器件在不同栅压下的扫描光电流图像。所有比例尺都为 5 μm

Fig. 5. Scanning photocurrent images of WS_2 device under different gate voltages at 0 V bias voltage: (a)–(h) Excitation light wavelength is 880 nm, power is 80 μW , (a) the scanning reflection image of the WS_2 device at 0 V gate voltage; (b)–(h) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages; (i)–(p) excitation light wavelength is 1000 nm, power is 80 μW , (i) the scanning reflection image of WS_2 at 0 V gate voltage; (g)–(p) the scanning photocurrent images of the WS_2 device at different gate voltages. The scale bars are 5 μm .

在激发光波长为 880 nm 和 1000 nm 的测试结果中都可以观察到栅压对 WS_2 光电响应的调控效果, 且不同波长下 WS_2 器件的光电响应随着栅压调控的变化趋势一致, 即随栅压增大, 光电响应幅值在一侧电极附近增强, 在另一侧电极附近减小; 而随着栅压减小, 两电极附近光电响应逐渐向初始值恢复, 并在去插层结束后, 基本恢复到初始状态. 这意味着栅压不仅可以调控器件的响应性能, 并且这种调控手段不受激发光波长的影响. 图 6 展示了在 4 个不同栅压条件下, 对应 3 个波长激发下的器件中央切线处的光电流响应. 从图 5 和图 6 的结果可以看出, 在波长为 880 nm 及 1000 nm 激发下光电响应的幅值均远小于波长为 633 nm 激发下的响应, 其中在波长为 633 nm 的激光照射下 WS_2 的光电流可以达到大约 100 nA, 而在波长为 880 nm 与 1000 nm 激发下, 光电流最大为 4 nA 与 2 nA. 另外, 3 个波长下的光电响应位置也有所差异. 在

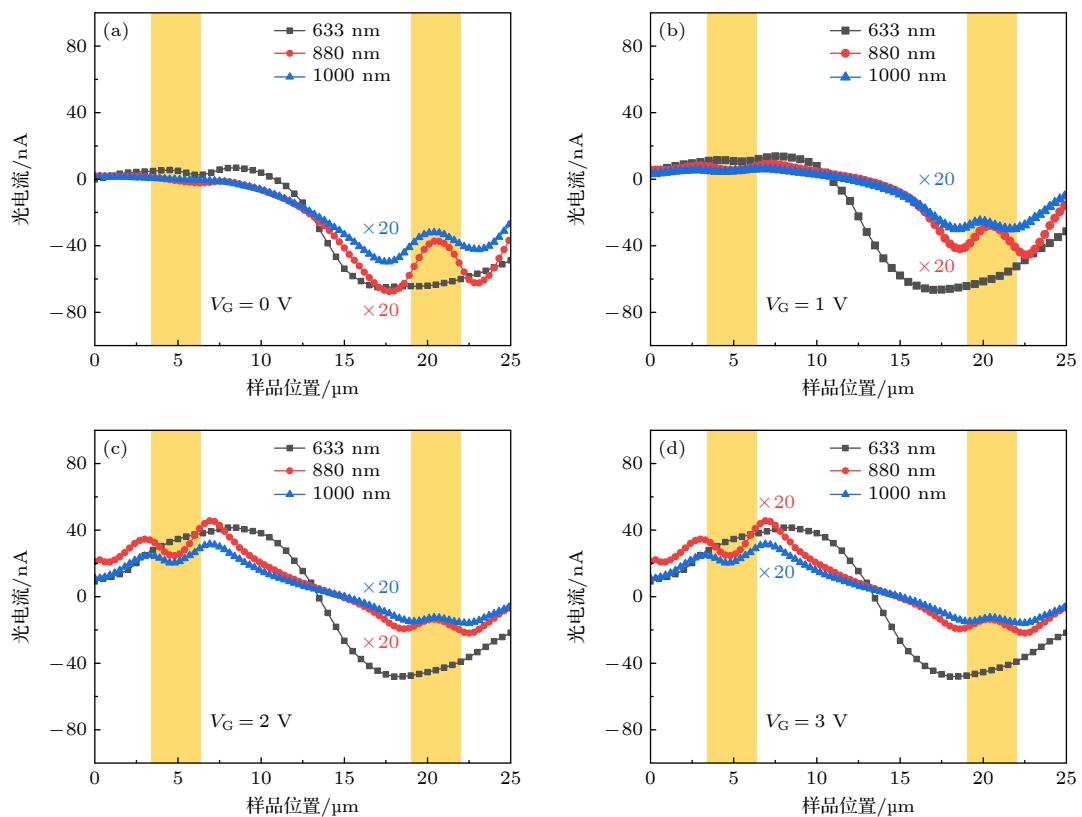


图 6 WS_2 器件中央切线处的光电流响应在离子插层过程对于激发光的波长依赖曲线 (a)–(d) 在不同栅压的条件下, $V_G = 0 \text{ V}$, $V_G = 1 \text{ V}$, $V_G = 2 \text{ V}$, $V_G = 3 \text{ V}$, 激发光功率为 $80 \mu\text{W}$, 波长分别为 633 nm (黑色)、880 nm (红色)、1000 nm (蓝色), 切线位置分别为图 3(b) 和图 5(b), (j) 中红色箭头对应的样品位置, 黄色填充部分表示电极区域

Fig. 6. Wavelength dependence of photocurrent at the center line of WS_2 device in the ion intercalation process: (a) $V_G = 0 \text{ V}$, (b) $V_G = 1 \text{ V}$, (c), $V_G = 2 \text{ V}$, (d) $V_G = 3 \text{ V}$ are the conditions of different gate voltages. The excitation light power is $80 \mu\text{W}$, and the wavelengths are 633 nm (black), 880 nm (red), and 1000 nm (blue), respectively. The sample positions corresponding to the red arrows in Figs. 3(b), 5(b), (j) represent the linecut positions. The yellow filled parts are the electrode area.

使用波长为 633 nm 的激发光时, 响应区域中心为源漏电极中某一电极附近较大的区域. 而当使用波长为 880 nm 和 1000 nm 的激发光时, 主要响应区域为上述电极两侧. 另外值得注意的是, 在使用低于带隙的波长为 1000 nm 的激发光时, 依然可以看到光电流的产生, 并且响应的幅值及位置与波长为 880 nm 激发光下的结果相近.

为了研究不同激发光波长下光电响应强度及响应区域出现差异的原因, 对 WS_2 器件在不同波长激光激发下, 器件电极附近的一个固定位置处的响应强度随激发光波长的变化情况进行测试, 结果如图 7 所示. 光电流在激发光波长为 520 nm ($E_{\text{ph}} = 2.38 \text{ eV}$) 和 620 nm ($E_{\text{ph}} = 2.0 \text{ eV}$) 处存在两个响应极大值, 该极大值与 WS_2 的激子吸收峰位置 1.95 eV 及 2.38 eV 基本一致, 其中 A 激子吸收峰在 1.95 eV, B 激子吸收峰在 2.38 eV^[24–26]. 这两个位置的强吸收峰是源于 WS_2 中能带 K 点处的直接

跃迁, 钨原子d轨道的轨道自旋耦合导致了在 WS_2 价带的K点附近出现0.43 eV的能带劈裂, 这一能带劈裂的大小与层厚无关, 不同层厚 WS_2 的光致发光光谱研究中也显示了类似的结果^[26]. 当激发光的光子能量位于A激子峰和间接带隙之间时, 材料对光的吸收需要大动量的声子参与以满足动量守恒定律, 故而在这个波段范围内, 光的吸收较弱. 而对于激发光光子能量小于间接带隙时, 带隙内的缺陷态仍能对该波段的光子进行吸收, 进而通过光热电机制产生光电流响应^[27].

图8(a)–(c)为上文3个激发波长下 WS_2 器件中间截线处光电响应的栅压依赖曲线. 随着栅压增大, 在3个波长下都可以明显看到 WS_2 光电响应从负响应向正响应变化的趋势, 以及光电响应区域由一侧电极附近向另一侧电极移动的趋势. 图8(d)–(f)为插层前和去插层后同在 $V_G = 0$ 时的光电流曲线的对比, 经历插层-去插层一个循环后, 两电极附近的光电响应位置和大小都基本恢复, 证明栅压的调控能实现对 Li^+ 插层过程的可逆操作.

接下来, 对 Li^+ 插层调控厚层 WS_2 光电响应的原因进行相关讨论. 离子插层对于材料结构和性质

的调控主要有两种机制. 一方面, 离子进入层间后会改变材料的晶格结构^[12,14–18,23]. 例如, 在2H-MoS₂

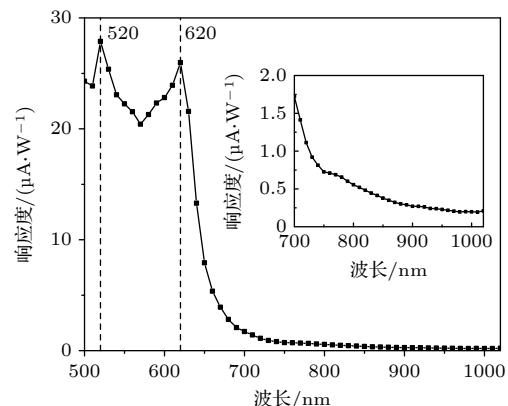


图7 WS_2 器件的归一化光电流谱, 激光光斑位置为图10(c)中红色圆圈, 激发光波长范围为500—1020 nm, 测试波长间隔为10 nm, 520 nm与620 nm波长处的两个响应峰值对应于 WS_2 的两个激子吸收峰, 插图为激光波长范围为700—1020 nm的归一化光电流谱

Fig. 7. Normalized photocurrent spectrum of WS_2 device. The red circle in Fig. 10(c) indicates the focus position of laser, the laser wavelength range of the measurement is 500—1020 nm, and the wavelength step is 10 nm. The two peaks at 520 nm and 620 nm correspond to the absorption peaks of two excitons of WS_2 . The inset shows the normalized photocurrent spectrum of the range 700—1020 nm.

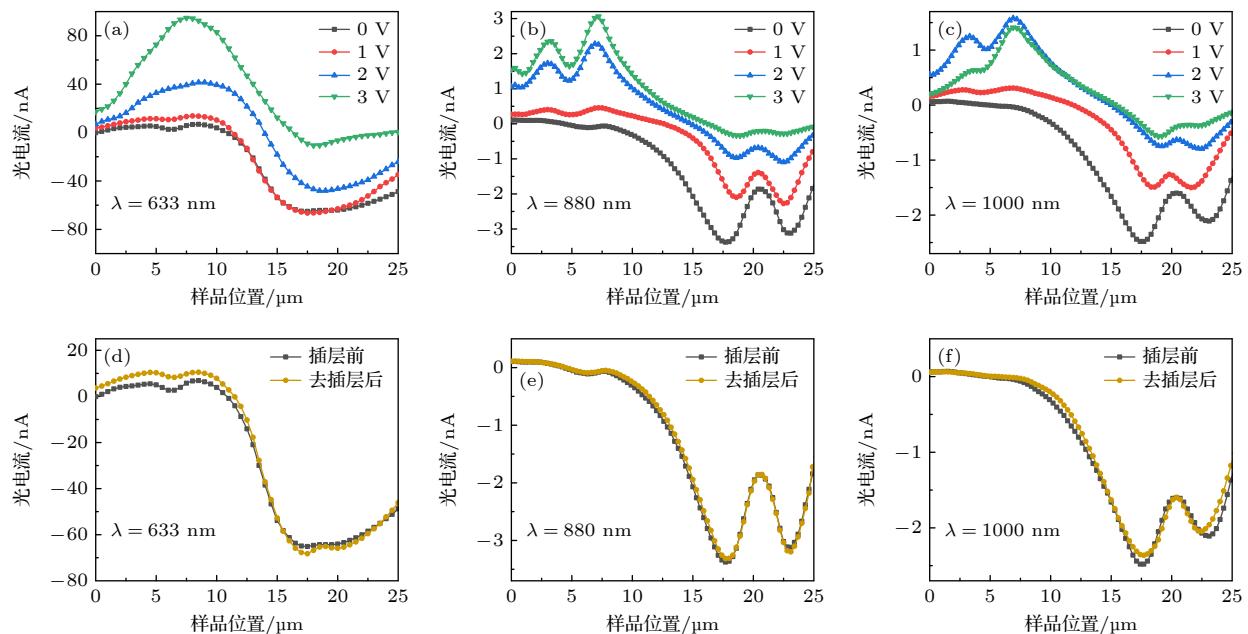


图8 (a)–(c) WS_2 器件中央切线处在离子插层过程(增大栅压)的光电流响应; (d)–(f) 离子插层前在 $V_G = 0$ V 和去插层后在 $V_G = 0$ V 时中央切线处的光电流响应对比, 激发光功率为80 μW , 波长分别为633 nm (a), (d), 880 nm (b), (e), 1000 nm (c), (f). 横坐标表示图3(b), 5(b), (j)中红色箭头对应的样品位置, 纵坐标为对应位置的光电流大小

Fig. 8. (a)–(c) Photocurrent at the center line of WS_2 device during ion intercalation (increasing gate voltage); (d)–(f) comparison of linecut photocurrent at $V_G = 0$ V before intercalation and after intercalation, excitation light power is 80 μW , wavelengths are (a), (d) 633 nm, (b), (e) 880 nm, (c), (f) 1000 nm, respectively. The x-coordinate represents the sample position corresponding to the red arrows in Fig. 3(b), 5(b), (j), and the y-coordinate represents the photocurrent at the corresponding position.

材料中, 利用 X 射线衍射^[28]、X 射线光电子能谱^[14]以及拉曼光谱^[16,23]发现 Li⁺插入后使材料结构发生 2H 到 1T 的相变; 同样, 在 T_d-WTe₂ 材料中, 利用 X 射线衍射发现 Li⁺插入后的样品结构发生明显变化——晶胞沿 *a*, *b* 和 *c* 轴分别扩展了 5.2%, 0.2% 和 6.1%, 此具有独特的膨胀特性的未知相被命名为 T_d'-WTe₂^[17]. 另一方面, 插层离子对材料的电子掺杂会改变材料的电子结构^[14,16,23,29-31]. 在半导体 2H-MoS₂ 中利用密度泛函理论^[30]计算出 Li⁺插入后的能带结构, 发现 MoS₂ 的导带与价带出现重叠, 能带结构由半导体型变为金属型; 在半金属 T_d-WTe₂ 中发现注入 Li⁺后的材料表现出随温度降低阻值增大的半导体性质^[18], 这表明新的锂化相 T_d'-WTe₂ 出现能隙, Li⁺注入使材料的能带结构发生从半金属型到半导体型的转变.

在本实验中, 当栅压增至 3 V 时, 器件的显微图像(图 9(b))显示出栅电极和样品的中间区域的锂离子凝胶的表面形貌变得平整, 并且靠近栅极一侧的 WS₂ 样品边缘颜色变深, 这表明 Li⁺从样品边缘逐渐向中心运动插入 WS₂ 层间, 同时 WS₂ 结构可能发生变化. 为了确定 WS₂ 在离子插入后结构是否改变, 对其进行拉曼光谱测试(图 9(c)). 未调控 V_G = 0 V 时, 在 350 cm⁻¹ 和 420 cm⁻¹ 可以观察到两个拉曼峰, 对应于 2H-WS₂ 的两个特征峰, 即 E_{2g}¹ 和 A_{1g} 两种拉曼振动模式^[32]. 在对 WS₂ 器件施加栅压的过程中, 并未观察到出现新的特征峰,

也没有发现拉曼峰发生位移. 由此可以推断 WS₂ 材料在离子插层过程中并未发生结构相变.

本工作已经在源漏电阻测试中得到 WS₂ 电导率增大约 200 倍的结果, 并排除了 WS₂ 发生结构变化的可能, 所以 Li⁺插层调控 WS₂ 器件光电响应的原因可能来源于电子掺杂: 其一, WS₂ 材料中存在大量 S 空位, Li⁺进入材料伴随着等量电子进入, 载流子浓度的增大使 WS₂ 器件的电导率增大, 同时可能改变材料的费米能级, 从而影响 WS₂-金属电极界面肖特基势垒内建电场的大小, 改变光电流. 其二, 电子掺杂可能会改变 WS₂ 的能带构型, 能隙消失会使 WS₂ 对光的本征吸收减少, 从而影响光激发的电子-空穴对的数量, 改变光电流大小.

最后, 对实验中可能存在的一些问题进行了相关补充研究. 首先使用完全相同的步骤与参数制作了第 2 个 WS₂ 器件, 对比了仅旋涂锂离子凝胶前后的光电响应变化. 由图 10(e) 可以看到, 由于锂离子凝胶的覆盖, 旋胶后 WS₂ 器件的反射图像无法清晰分辨样品. 在未使用栅压调控前, 使用波长为 633 nm 的激光激发, 对比 WS₂ 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像(图 10(b), (e))后, 发现与旋胶前相比, WS₂ 的扫描光电流响应图像并未发生明显改变, 仅正负响应幅值有轻微增大. 这种现象的产生可能是由于在零栅压的条件下, 一部分 Li⁺由于无规则的热运动已经自由扩散进入了材料中, 注入的 Li⁺改变了器件的光电响应.

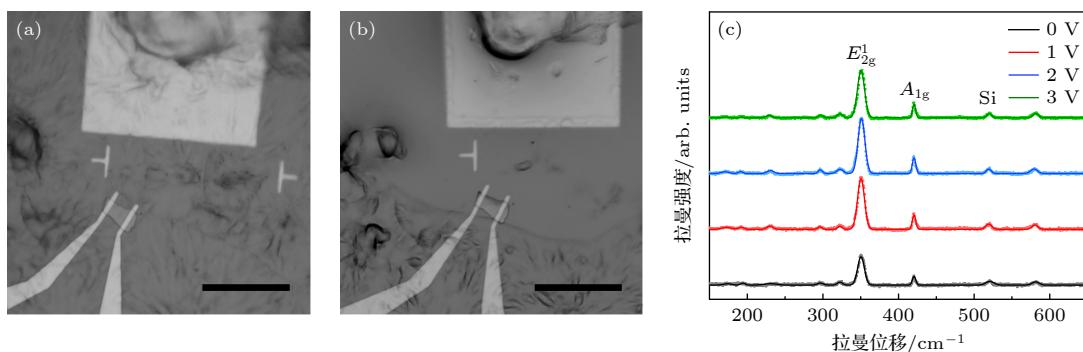


图 9 WS₂ 样品在插层过程中的显微图像和拉曼光谱 (a) V_G = 0 V 时, 未离子插层前的器件显微图像; (b) V_G = 3 V 时, 离子插入后的器件显微图像. 图中比例尺均为 50 μm; (c) 不同栅压下的拉曼光谱, 激发光波长为 532 nm, 功率为 1 mW, 激光光斑位置为图 3(e) 中白色圆圈位置, 取样积分时间为 5 s. 在增大栅压进行离子插层时, 分别在 V_G = 0 V (黑色), V_G = 1 V (红色), V_G = 2 V (蓝色), V_G = 3 V (绿色) 处采取 WS₂ 拉曼信号. 图中标注出的峰位与 2H-WS₂ 特征峰一致

Fig. 9. Optical images and Raman spectra of WS₂ device during intercalation: (a) V_G = 0 V, the optical image before ion intercalation; (b) V_G = 3 V, the optical image after ion intercalation. The scale bars are 50 μm; (c) Raman spectra of WS₂ at different gate, the excitation light wavelength is 532 nm, the power is 1 mW. The white circle in Fig. 3(e) is the focus position of laser and the sampling integration time is 5 s. When increasing gate voltage for ion intercalation, WS₂ Raman signals are taken at V_G = 0 V (black), V_G = 1 V (red), V_G = 2 V (blue), V_G = 3 V (green). The peak marked in the figure is consistent with the characteristic peak of 2H-WS₂.

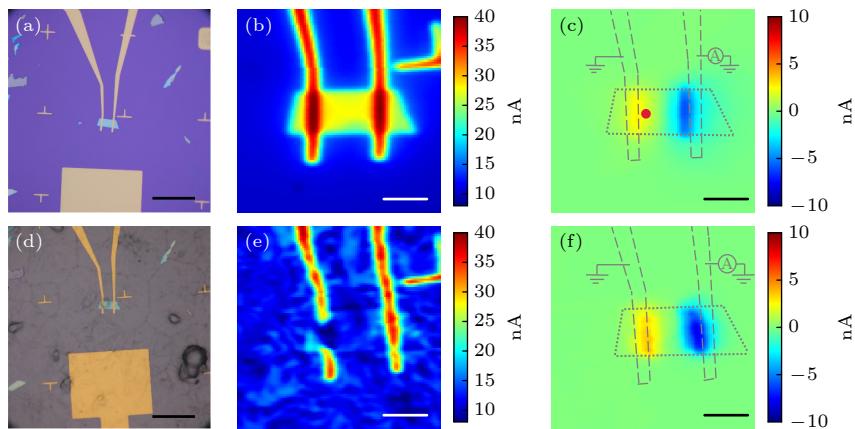


图 10 WS_2 器件在旋涂锂离子凝胶前后的扫描光电流图像对比 (a), (d) 旋涂锂离子凝胶前后的器件图像, 比例尺为 $50 \mu\text{m}$. 零偏压下, 旋涂锂离子凝胶前后的扫描反射图像 (b), (e) 和扫描光电流响应图像 (c), (f). 激发光波长为 633 nm , 功率为 $80 \mu\text{m}$, 比例尺为 $10 \mu\text{m}$

Fig. 10. Scanning photocurrent images of WS_2 device before and after spinning coating lithium ion gel. (a), (d) Optical images of WS_2 device before and after spin coating lithium ion gel, the scale bars are $50 \mu\text{m}$. Scanning reflection images (b), (e) and scanning photocurrent images (c), (f) of corresponding position before and after spin coating lithium ion gel at 0 V bias. Excitation wavelength is 633 nm , power is $80 \mu\text{m}$, the scale bars are $10 \mu\text{m}$.

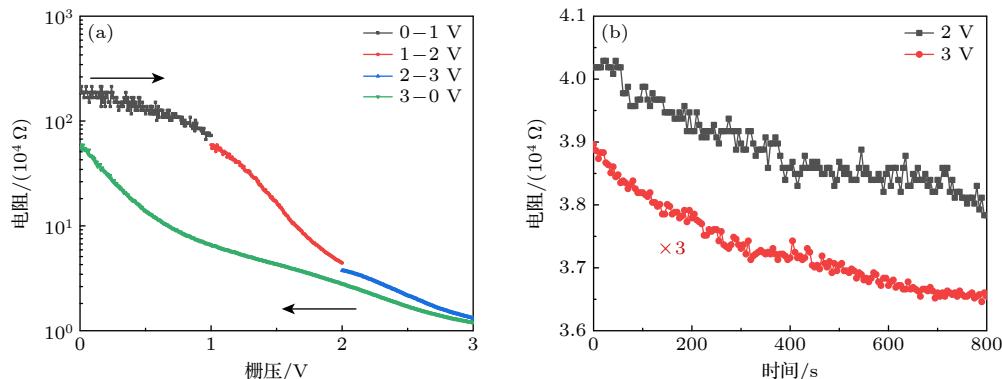


图 11 WS_2 器件源漏间电阻的栅压依赖测试 (a) WS_2 电阻随栅压 V_G 变化的曲线, 栅压变化的速率为 1 mV/s , 图中箭头同样表示增加栅压 (插层, Li^+ 进入 WS_2) 和减小栅压 (去插层, Li^+ 离开 WS_2) 的过程; (b) WS_2 电阻随时间的变化曲线

Fig. 11. Gate voltage dependence of source-drain resistance the WS_2 device: (a) Gate dependence of WS_2 device resistance, gate voltage changes at a rate of 1 mV/s , the arrows in the figure represent the process of increasing gate voltage (intercalation, Li^+ moving towards WS_2) and decreasing gate voltage (de-intercalation, Li^+ leaving WS_2); (b) time dependence of WS_2 resistance at given gate voltages during intercalation.

除此以外, 为了测试栅压对不同器件的调控能力, 对第 2 个 WS_2 器件也进行电阻测试. 通过图 11 的测试结果可以看到 Li^+ 进入样品的过程中, 电阻的变化趋势与第一个器件相同, 在外加栅压小于 2 V 时电阻变化迅速, 并且通过对比发现两个器件的电阻在离子插层后都减小 200 倍左右.

3 结 论

利用栅压调控 Li^+ 插层并结合扫描光电流显微成像手段, 研究了旋涂锂离子凝胶对厚层 WS_2 光电器件光电响应性能的调控. 实验结果表明, 通

过在 $0—3 \text{ V}$ 内增大栅极电压, WS_2 光电器件的电导率及光电响应发生了显著变化. 当栅压由 3 V 降至 0 V 时, 器件的电导率及光电响应基本回到初始状态. 离子插层调控材料特性的机理比较复杂, 在上述栅压调控过程中, 通过拉曼光谱排除了 WS_2 在插层过程中样品结构发生相变的可能, 因此对于材料光电响应的调控机制可能来源于 Li^+ 对 WS_2 的电子掺杂, 主要包括电子掺杂引起的费米能级变化和能带结构变化. 本文发现 Li^+ 插层方法可以作为调节 WS_2 光电器件响应性能的有效调控手段, 该结果为设计基于 WS_2 材料的光电器件提供了依据.

参考文献

- [1] Khan K, Tareen A K, Aslam M, Wang R H, Zhang Y P, Mahmood A, Ouyang Z B, Zhang H, Guo Z Y 2020 *J. Mater. Chem. C* **8** 387
- [2] Qiu Q X, Huang Z M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2008126
- [3] Yang S X, Chen Y J, Jiang C B 2021 *InFoMat.* **3** 397
- [4] Huang L J, Krasnok A, Alu A, Yu Y L, Neshev D, Miroshnichenko A E 2022 *Rep. Prog. Phys.* **85** 046401
- [5] Amann J, Volk T, Rockinger T, Kochan D, Watanabe K, Taniguchi T, Fabian J, Weiss D, Eroms J 2022 *Phys. Rev. B* **105** 115425
- [6] Bai Z Q, Xiao Y, Luo Q, Li M M, Peng G, Zhu Z H, Luo F, Zhu M J, Qin S Q, Novoselov K 2022 *ACS NANO* **16** 7880
- [7] Vaquero D, Clerico V, Salvador-Sanchez J, Quereda J, Diez E, Perez-Munoz A M 2021 *Micromachines* **12** 1576
- [8] Qin M S, Han X Y, Ding D D, Niu R R, Qu Z Z, Wang Z Y, Liao Z M, Gan Z Z, Huang Y, Han C R, Lu J M, Ye J T 2021 *Nano Lett.* **21** 6800
- [9] Choi W R, Hong J H, You Y G, Campbell E E B, Jhang S H 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 223105
- [10] Cao Q, Grote F, Hußmann M, Eigler S 2021 *Nanoscale. Adv.* **3** 963
- [11] Zhou J, Lin Z, Ren H, Duan X, Shakir I, Huang Y, Duan X 2021 *Adv. Mater.* **33** 2004557
- [12] Zhang Z, Wang Y, Zhao Z L, Song W J, Zhou X L, Li Z 2023 *Molecules* **28** 959
- [13] Wu Y C, Li D F, Wu C L, Hwang H Y, Cui Y 2023 *Nat. Rev. Mater.* **8** 41
- [14] Wang Y C, Ou J Z, Balendhran S, et al. 2013 *ACS Nano* **7** 10083
- [15] Yu Y J, Yang F Y, Lu X F, et al. 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 270
- [16] Xiong F, Wang H T, Liu X G, Sun J, Brongersma M, Pop E, Cui Y 2015 *Nano Lett.* **15** 6777
- [17] Muscher P K, Rehn D A, Sood A, Lim K, Luo D, Shen X, Zajac M, Lu F, Mehta A, Li Y, Wang X, Reed E J, Chueh W C, Lindenberg A M 2021 *Adv. Mater.* **33** 2101875
- [18] Wang M J, Kumar A, Dong H, Woods J M, Pondick J V, Xu S Y, Hynek D J, Guo P J, Qiu D Y, Cha J J 2022 *Adv. Mater.* **34** 2200861
- [19] 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
- [20] Bediako D K, Rezaee M, Yoo H, Larson D T, Zhao S Y F, Taniguchi T, Watanabe K, Brower-Thomas T L, Kaxiras E, Kim P 2018 *Nature* **558** 425
- [21] Xiao J, Choi D W, Cosimescu L, Koech P, Liu J, Lemmon J P 2010 *Chem. Mater.* **22** 4522
- [22] Zhou X S, Wan L J, Guo Y G 2012 *Nanoscale* **4** 5868
- [23] Zhang J S, Yang A K, Wu X, et al. 2018 *Nat. Commun.* **9** 5289
- [24] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B 2018 *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [25] Li Y L, Chernikov A, Zhang X, Rigosi A, Hill H M, van der Zande A M, Chenet D A, Shih E M, Hone J, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. B* **90** 205422
- [26] Zeng H L, Liu G B, Dai J F, Yan Y J, Zhu B R, He R C, Xie L, Xu S J, Chen X H, Yao W, Cui X D 2013 *Sci. Rep.* **3** 1608
- [27] Buscema M, Barkelid M, Zwiller V, van der Zant H S J, Steele G A, Castellanos-Gomez A 2013 *Nano. Lett.* **13** 358
- [28] Py M A, Haering R R 1983 *Can. J. Phys.* **61** 76
- [29] Fu D Z, Zhang B W, Pan X C, Fei F C, Chen Y D, Gao M, Wu S Y, He J, Bai Z B, Pan Y M, Zhang Q F, Wang X F, Wu X L, Song F Q 2017 *Sci. Rep.* **7** 12688
- [30] Enyashin A N, Seifert G 2012 *Comput. Theor. Chem.* **999** 13
- [31] Liao M H, Wang H, Zhu Y Y, Shang R N, Rafique M, Yang L X, Zhang H, Zhang D, Xue Q K 2021 *Nat. Commun.* **12** 5342
- [32] Zhang X, Qiao X F, Shi W, Wu J B, Jiang D S, Tan P H 2015 *Chem. Soc. Rev.* **44** 2757

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Li intercalation modulated photocurrent response^{*} in WS₂ optoelectronic devices^{*}

Song Yu-Xin[#] Li Yu-Qi[#] Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan
Wang Chong[†] Wang Qin-Sheng[‡]

(Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education), Center for Quantum Physics, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

(Received 16 June 2023; revised manuscript received 20 September 2023)

Abstract

Transition metal dichalcogenides have emerged as a prominent class of two-dimensional layered material, capturing sustained attention from researchers due to their unique structures and properties. These distinctive characteristics render transition metal dichalcogenides highly versatile in numerous fields, including

optoelectronics, nanoelectronics, energy storage devices, and electrocatalysis. In particular, the ability to modulate the doping characteristics of these materials plays a crucial role in improving the photoelectric response performance of devices, making it imperative to investigate and understand such effects.

In recent years, the electrochemical ion intercalation technique has emerged as a novel approach for precise doping control of two-dimensional materials. Building upon this advancement, this paper aims to demonstrate the effective doping control of transition metal dichalcogenides devices by utilizing the electrochemical ion intercalation method specifically on thick WS₂ layers. The results show that the conductivity is significantly improved, which is about 200 times higher than the original value, alongside the achievement of efficient and reversible control over the photoelectric response performance is effectively and reversibly controlled by manipulating the gate voltage. One of the key findings in this work is the successful demonstration of the reversible cyclic control of the photoelectric response in WS₂ devices through ion intercalation, regulated by the gate voltage. This dynamic control mechanism showcases the potential for finely tuning and tailoring the performance of photoelectric devices made from two-dimensional materials. The ability to achieve reversible control is especially significant as it allows for a versatile range of applications, enabling devices to be adjusted according to specific requirements and operating conditions.

The implications of this work extend beyond the immediate findings and present a foundation for future investigation into response control of photoelectric devices constructed by using two-dimensional materials through the utilization of the ion intercalation method. By establishing the feasibility and efficacy of this technique in achieving controlled doping and precise modulation of photoelectric response, researchers can explore its potential applications in various technological domains. Furthermore, this research serves as a stepping stone for developing the advanced doping strategies, enabling the design and fabrication of high-performance devices with enhanced functionalities.

In summary, this work showcases the significance of doping control in transition metal dichalcogenide devices and demonstrates the potential of the electrochemical ion intercalation method for achieving precise modulation of their photoelectric response performance. The observed enhancements in electrical conductivity and the ability to reversibly control the photoelectric response highlight the promising prospects of this technique. Ultimately, this work paves the way for future advancements in the field of two-dimensional materials and opens up new way for designing and optimizing photoelectric devices with improved functionality and performance.

Keywords: WS₂, ion intercalation, photoelectric response, doping control

PACS: 68.35.bg, 68.55.Ln, 72.40.+w, 85.40.Ry

DOI: [10.7498/aps.72.20231000](https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2022YFA1206600), the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074036), and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. Z190006).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: chongwang@bit.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: tsingson@bit.edu.cn



利用 Li^+ 插层调控 WS_2 光电器件响应性能研究

宋雨心 李玉琦 王凌寒 张晓兰 王冲 王钦生

Li intercalation modulated photocurrent response in WS_2 optoelectronic devices

Song Yu-Xin Li Yu-Qi Wang Ling-Han Zhang Xiao-Lan Wang Chong Wang Qin-Sheng

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 72, 226801 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20231000

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20231000>

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

Fe原子吸附的锑烯/ WS_2 异质结的磁电子性质及调控效应

Magneto-electronic properties and manipulation effects of Fe-adsorbed Sb/ WS_2 heterostructure

物理学报. 2022, 71(21): 218503 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220949>

过渡金属原子 X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$)掺杂二维 WS_2 第一性原理研究

First-principles study of transition metal atoms X ($X = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$) doped two-dimensional WS_2 materials

物理学报. 2022, 71(12): 127301 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212439>

WS_2 与 WSe_2 单层膜中的A激子及其自旋动力学特性研究

Dynamics of A-exciton and spin relaxation in WS_2 and WSe_2 monolayer

物理学报. 2019, 68(1): 017201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181769>

基于层状 WS_2 调制激光泵浦的光学参量振荡中红外运转特性

Operation characteristics of mid-infrared optical parametric oscillation pumped by layered WS_2 modulated laser

物理学报. 2022, 71(2): 024204 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211409>

海胆状Au–Ag–Pt–Pd四元纳米合金的近红外光电响应特性及拉曼散射增强的研究

Research on near infrared photoelectric response and surface-enhanced Raman scattering of urchin-like Au–Ag–Pt–Pd nanoalloy

物理学报. 2022, 71(10): 107401 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212094>

二硫化钨/石墨烯异质结的界面相互作用及其肖特基调控的理论研究

Interfacial interaction and Schottky contact of two-dimensional WS_2 /graphene heterostructure

物理学报. 2019, 68(9): 097101 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190020>

物理学报

第 73 卷 第 6 期 2024 年 3 月 20 日

目 次

特邀综述

- 064201 非互易拓扑光子学 王子尧 陈福家 郁翔 高振 杨怡豪

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

综述

- 063101 钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响 王静 高姗 段香梅 尹万健

- 066105 半导体缺陷的电子结构计算方法研究进展 李晨慧 张陈 蔡雪芬 张才鑫 袁嘉怡 邓惠雄

- 067401 Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的掺杂效应 李永恺 刘锦锦 张鑫 朱鹏 杨柳 张钰琪 吴黄宇 王秩伟

研究论文

- 066104 过渡金属元素掺杂对磁铁矿磁矩及磁各向异性的调控 任延英 李雅宁 柳洪盛 徐楠 郭坤 徐朝辉 陈鑫 高峻峰

- 067101 元素掺杂对储氢容器用高强钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟 胡庭赫 李直昊 张千帆

专题: 生物分子模拟中的机器学习

综述

- 068702 分子体系自由能地貌图的变分分析及 AI 算法实现 杜泊船 田圆

- 069301 蛋白质计算中的机器学习 张嘉晖

总论

- 060201 基于最优控制理论的国产光抽运小铯钟频率控制算法 宋会杰 董绍武 王翔 姜萌 章宇 郭栋 张继海

- 060301 连续变量量子密钥分发系统中动态偏振控制研究 张光伟 白建东 颜琦 靳晶晶 张永梅 刘文元

- 060302 基于硬件同步的四态离散调制连续变量量子密钥分发 张云杰 王旭阳 张瑜 王宁 贾雁翔 史玉琪 卢振国 邹俊 李永民

- 060701 激光脉冲啁啾影响双色激光场诱导气体产生太赫兹辐射特性的理论研究 李翰楠 彭滟

- 060702 数字型太赫兹带通滤波器的逆向设计及优化 居学尉 张林烽 黄峰 朱国锋 李淑锦 陈燕青 王嘉勋 钟舜聪 陈盈 王向峰

核物理学

- 062101 强激光场对原子核 α 衰变的影响 张凯林 韩胜贤 岳生俊 刘作业 胡碧涛

- 062102 基于实稳定方法的原子核单粒子共振相对论 Hartree-Fock 模型 杨威 丁士缘 孙保元

- 062301 原子核 β 衰变寿命经验公式 夏金戈 李伟峰 方基宇 牛中明

原子和分子物理学

- 063201 溶液法原位大面积制备钙钛矿光电薄膜成膜的同步辐射可视化结晶过程研究 杨迎国 冯尚蕾 李丽娜

- 063401 氧化钪 (Sc_2O_3) 的热漫散射强度解析 王瑞刚 刘泽朋 香莲 孙勇

电磁学、光学、声学、传热学、经典力学和流体动力学

- 064202 基于纳米金属阵列天线的石墨烯/硅近红外探测器 张逸飞 刘媛 梅家栋 王军转 王肖沫 施毅

- 064203** 基于多尺度特征增强的合成孔径光学图像复原 … 张银胜 童俊毅 陈戈 单梦姣 王硕洋 单慧琳
064301 基于亥姆霍兹共振的超薄弧形声学超表面地毯斗篷 隋玉梅 何兆剑 毕仁贵 孔鹏 吴吉恩 赵鹤平 邓科
064701 微通道中一类生物流体在高 Zeta 势下的电渗流及传热特性 慕江勇 崔继峰 陈小刚 赵毅康 田袆琳 于欣如 袁满玉

气体、等离子体和放电物理

- 065201** 基于极限梯度提升的完美匹配单层智能算法实现航空瞬变电磁问题高效吸收 冯乃星 王欢 朱子贤 董纯志 李宏杨 张玉贤 杨利霞 黄志祥
065202 HL-2A 装置高 β_N 双输运垒实验的集成分析 李正吉 陈伟 孙爱萍 于利明 王卓 陈佳乐 许健强 李继全 石中兵 蒋敏 李永高 何小雪 杨曾辰 李鉴
065203 基于超级电容器的充放电电路系统研制及其在 EAST 限制器探针测量中的应用 张问博 刘少承 廖亮 魏文峯 李乐天 王亮 颜宁 钱金平 臧庆

凝聚物质: 结构、力学和热学性质

- 066101** 向列相液晶分子结构与黏度关系研究及 BPNN-QSAR 模型建立 陈红梅 李世伟 李凯靖 张智勇 陈浩 王婷婷
066102 大晶粒 UO_2 燃料裂变气体释放行为相场模拟研究 刘东昆 王庆宇 张田 周羽 王翔
066103 基于 55 nm DICE 结构的单粒子翻转效应模拟研究 张幸 刘玉林 李刚 燕少安 肖永光 唐明华
066601 非均匀流体的体积黏度: Maxwell 弛豫模型 孙宗利 康艳霜 张君霞
066701 紧凑型冷原子高分辨成像系统光学设计 沈晓阳 成一灏 夏林

凝聚物质: 电子结构、电学、磁学和光学性质

- 067301** 基于 $GaN/(BA)_2PbI_4$ 异质结的自供电双模式紫外探测器 张盛源 夏康龙 张茂林 边昂 刘增 郭宇锋 唐为华
067501 Mn_3Sn 薄膜磁相变的输运表征 谭碧 高栋 邓登福 陈姝瑶 毕磊 刘冬华 刘涛
067601 高频率分辨的金刚石氮-空位色心宽频谱成像技术 中圆圆 王博 柯冬倩 郑斗斗 李中豪 温焕飞 郭浩 李鑫 唐军 马宗敏 李艳君 伊戈尔·费拉基米罗维奇·雅明斯基 刘俊

物理学交叉学科及有关科学技术领域

- 068401** 双级 PIN 限幅器的微波脉冲响应机理及规律 高铭萱 张洋 张军
068501 基于超导单光子探测器的红外光学系统噪声分析和优化 周飞 陈奇 刘浩 戴越 魏晨 袁杭 王昊 涂学凑 康琳 贾小氢 赵清源 陈健 张蜡宝 吴培亨
068502 3D NAND 闪存中氟攻击问题引起的字线漏电的改进 方语萱 夏志良 杨涛 周文犀 霍宗亮
068701 用于多通道单分子定位的高精度图像配准方法 **封面文章** 林丹樱 龚振权 黄黎琳 聂梦娇 于斌 屈军乐
068801 溶液法制备二维钙钛矿层提高甲脒碘化铅钙钛矿太阳能电池稳定性 刘思雯 任立志 金博文 宋欣 吴聪聪

文章图片的彩色效果详见网刊



扫码阅读
电子版

ACTA PHYSICA SINICA

Vol. 73, No. 6, March 20, 2024

CONTENTS

INVITED REVIEW

- 064201 Non-reciprocal topological photonics

Wang Zi-Yao Chen Fu-Jia Xi Xiang Gao Zhen Yang Yi-Hao

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants REVIEW

- 063101 Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability

Wang Jing Gao Shan Duan Xiang-Mei Yin Wan-Jian

- 066105 A review of first-principles calculation methods for defects in semiconductors

Li Chen-Hui Zhang Chen Cai Xue-Fen Zhang Cai-Xin Yuan Jia-Yi Deng Hui-Xiong

- 067401 Doping effects of Kagome superconductor AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$)

Li Yong-Kai Liu Jin-Jin Zhang Xin Zhu Peng Yang Liu Zhang Yu-Qi Wu Huang-Yu Wang Zhi-Wei

ARTICLE

- 066104 Regulation of magnetic moment and magnetic anisotropy of magnetite by doping transition metal elements

Ren Yan-Ying Li Ya-Ning Liu Hong-Sheng Xu Nan Guo Kun Xu Zhao-Hui Chen Xin Gao Jun-Feng

- 067101 First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels

Hu Ting-He Li Zhi-Hao Zhang Qian-Fan

SPECIAL TOPIC—Machine learning in biomolecular simulations

REVIEW

- 068702 Variational analysis and AI algorithm implementation of free energy landscapes of molecular system

Du Bo-Chuan Tian Pu

- 069301 Machine learning for *in silico* protein research

Zhang Jia-Hui

GENERAL

- 060201 Frequency control algorithm of domestic optically pumped small cesium clock based on optimal control theory

Song Hui-Jie Dong Shao-Wu Wang Xiang Jiang Meng Zhang Yu Guo Dong Zhang Ji-Hai

- 060301 Research on dynamic polarization control in continuous variable quantum key distribution systems

Zhang Guang-Wei Bai Jian-Dong Jie Qi Jin Jing-Jing Zhang Yong-Mei Liu Wen-Yuan

- 060302 Four-state discrete modulation continuous variable quantum key distribution based on hardware synchronization

Zhang Yun-Jie Wang Xu-Yang Zhang Yu Wang Ning Jia Yan-Xiang Shi Yu-Qi Lu Zhen-Guo Zou Jun Li Yong-Min

- 060701 Theoretical study of influence of laser pulse chirp on terahertz emission characteristics of gas induced by two-color laser field

Li Han-Nan Peng Yan

(Continued)

- 060702 Reverse design and optimization of digital terahertz bandpass filters
Ju Xue-Wei Zhang Lin-Feng Huang Feng Zhu Guo-Feng Li Shu-Jin Chen Yan-Qing Wang Jia-Xun Zhong Shun-Cong Chen Ying Wang Xiang-Feng

NUCLEAR PHYSICS

- 062101 Influence of strong laser field on nuclear α decay
Zhang Kai-Lin Han Sheng-Xian Yue Sheng-Jun Liu Zuo-Ye Hu Bi-Tao
- 062102 Relativistic Hartree-Fock model of nuclear single-particle resonances based on real stabilization method
Yang Wei Ding Shi-Yuan Sun Bao-Yuan
- 062301 An empirical formula of nuclear β -decay half-lives
Xia Jin-Ge Li Wei-Feng Fang Ji-Yu Niu Zhong-Ming

ATOMIC AND MOLECULAR PHYSICS

- 063201 Solution slot-die coating perovskite film crystalline growth observed by *in situ* GIWAXS/GISAXS
Yang Ying-Guo Feng Shang-Lei Li Li-Na
- 063401 Analysis of thermal diffuse scattering intensity of scandium oxide (Sc_2O_3)
Wang Rui-Gang Liu Ze-Peng Xiang-Lian Sun Yong

ELECTROMAGNETISM, OPTICS, ACOUSTICS, HEAT TRANSFER, CLASSICAL MECHANICS, AND FLUID DYNAMICS

- 064202 Quaternary nanoparticle array antenna for graphene/silicon near-infrared detector
Zhang Yi-Fei Liu Yuan Mei Jia-Dong Wang Jun-Zhuan Wang Xiao-Mu Shi Yi
- 064203 Synthetic aperture optical image restoration based on multi-scale feature enhancement
Zhang Yin-Sheng Tong Jun-Yi Chen Ge Shan Meng-Jiao Wang Shuo-Yang Shan Hui-Lin
- 064301 Ultrathin acoustic metasurface carpet cloaking based on Helmholtz resonances
Sui Yu-Mei He Zhao-Jian Bi Ren-Gui Kong Peng Wu Ji-En Zhao He-Ping Deng Ke
- 064701 Electroosmotic flow and heat transfer characteristics of a class of biofluids in microchannels at high Zeta potential
Mu Jiang-Yong Cui Ji-Feng Chen Xiao-Gang Zhao Yi-Kang Tian Yi-Lin Yu Xin-Ru Yuan Man-Yu

PHYSICS OF GASES, PLASMAS, AND ELECTRIC DISCHARGES

- 065201 Intelligent algorithm of extreme gradient boosting based perfectly matched monolayer and its efficient absorption on airborne transient electromagnetics problems
Feng Nai-Xing Wang Huan Zhu Zi-Xian Dong Chun-Zhi Li Hong-Yang Zhang Yu-Xian Yang Li-Xia Huang Zhi-Xiang
- 065202 Integrated analysis of high- β_N double transport barriers scenario on HL-2A
Li Zheng-Ji Chen Wei Sun Ai-Ping Yu Li-Ming Wang Zhuo Chen Jia-Le Xu Jian-Qiang Li Ji-Quan Shi Zhong-Bing Jiang Min Li Yong-Gao He Xiao-Xue Yang Zeng-Chen Li Jian
- 065203 Development of charge-discharge circuitry based on supercapacitor and its application to limiter probe diagnostics in EAST
Zhang Wen-Bo Liu Shao-Cheng Liao Liang Wei Wen-Yin Li Le-Tian Wang Liang Yan Ning Qian Jin-Ping Zang Qing

CONDENSED MATTER: STRUCTURAL, MECHANICAL, AND THERMAL PROPERTIES

- 066101 Molecules structure and viscosity relationship of nematic liquid crystal and BPNN-QSAR model
Chen Hong-Mei Li Shi-Wei Li Kai-Jing Zhang Zhi-Yong Chen Hao Wang Ting-Ting
- 066102 Phase-field simulation on fission gas release behavior of large grain UO_2 fuel
Liu Dong-Kun Wang Qing-Yu Zhang Tian Zhou Yu Wang Xiang

(Continued)

- 066103 Three-dimensional numerical simulation of single event upset effect based on 55 nm DICE latch unit
Zhang Xing Liu Yu-Lin Li Gang Yan Shao-An Xiao Yong-Guang Tang Ming-Hua
- 066601 Volume viscosity of inhomogeneous fluids: a Maxwell relaxation model
Sun Zong-Li Kang Yan-Shuang Zhang Jun-Xia
- 066701 Design of compact high resolution imaging system for cold atom experiments
Shen Xiao-Yang Cheng Yi-Hao Xia Lin

CONDENSED MATTER: ELECTRONIC STRUCTURE, ELECTRICAL, MAGNETIC, AND OPTICAL PROPERTIES

- 067301 Self-powered dual-mode UV detector based on GaN/(BA)₂PbI₄ heterojunction
Zhang Sheng-Yuan Xia Kang-Long Zhang Mao-Lin Bian Ang Liu Zeng Guo Yu-Feng Tang Wei-Hua
- 067501 Transport characterization of magnetic phase transition in Mn₃Sn thin films
Tan Bi Gao Dong Deng Deng-Fu Chen Shu-Yao Bi Lei Liu Dong-Hua Liu Tao
- 067601 High-frequency resolution diamond nitrogen-vacancy center wide-spectrum imaging technology
Shen Yuan-Yuan Wang Bo Ke Dong-Qian Zheng Dou-Dou Li Zhong-Hao Wen Huan-Fei Guo Hao Li Xin Tang Jun Ma Zong-Min Li Yan-Jun Igor Vladimirovich Yaminsky Liu Jun

INTERDISCIPLINARY PHYSICS AND RELATED AREAS OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

- 068401 Mechanism and rule of microwave pulse response of two-stage PIN limiter
Gao Ming-Xuan Zhang Yang Zhang Jun
- 068501 Noise characteristics analysis and suppression of optical system based on infrared superconducting single-photon detector
Zhou Fei Chen Qi Liu Hao Dai Yue Wei Chen Yuan Hang Wang Hao Tu Xue-Cou Kang Lin Jia Xiao-Qing Zhao Qing-Yuan Chen Jian Zhang La-Bao Wu Pei-Heng
- 068502 Improvement of fluorine attack induced word-line leakage in 3D NAND flash memory
Fang Yu-Xuan Xia Zhi-Liang Yang Tao Zhou Wen-Xi Huo Zong-Liang
- 068701 A high-precision image registration method for multi-channel single molecule localization
COVER ARTICLE
Lin Dan-Ying Gong Zhen-Quan Huang Li-Lin Nie Meng-Jiao Yu Bin Qu Jun-Le
- 068801 Preparation of two-dimensional perovskite layer by solution method for improving stability of FAPbI₃ perovskite solar cells
Liu Si-Wen Ren Li-Zhi Jin Bo-Wen Song Xin Wu Cong-Cong

Color figures can be viewed in the online issue.



Online issue

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

钙钛矿太阳能电池材料缺陷对器件性能与稳定性的影响*

王静¹⁾ 高姗¹⁾ 段香梅^{1)†} 尹万健^{2)‡}

1) (宁波大学物理科学与技术学院, 宁波 315211)

2) (苏州大学能源学院, 能源与材料创新研究院, 苏州 215006)

(2023 年 10 月 10 日收到; 2023 年 12 月 11 日收到修改稿)

基于钙钛矿太阳能电池材料独特的光电特性, 特别是光电转换效率在初期短时间内的快速提升, 使其成为当前光伏领域中最富吸引力的光吸收材料之一。然而, 近年来转换效率的增长步入缓慢阶段, 同时材料的长期稳定性也成为商业化应用的关键挑战, 这些问题背后的物理机制与材料缺陷密切相关。为进一步提高电池效率和结构稳定性, 必须深刻理解和精准地掌握这些缺陷的特性。本文全面回顾了钙钛矿材料中各类缺陷对光伏性能和稳定性的影响, 包括传统刚性模型缺陷、非常规性缺陷、复合型缺陷、离子迁移和缺陷对载流子寿命的影响, 论述了缺陷与材料结构稳定性之间的紧密关联性, 并对未来关于缺陷的研究方向进行了展望。

关键词: 钙钛矿太阳能电池, 缺陷, 非辐射复合, 稳定性

PACS: 31.15.es, 63.20.dk, 72.20.Jv, 78.56.-a

DOI: [10.7498/aps.73.20231631](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631)

1 引言

有机-无机杂化钙钛矿光吸收材料被视为是当前最富有潜力的光伏材料之一, 因为具有可调节的能隙^[1]、高吸光系数^[2]、强缺陷容忍性^[2-4]、长载流子扩散长度^[5-7]和长载流子寿命^[8]等优异的物理特性。正是这些因素的综合作用, 促使卤化铅钙钛矿的光电转换效率经历了一段前所未有的快速发展时期, 即从 2009 年的 3.8% 迅猛地提升至 2019 年的 24% 以上, 已超越了多晶硅 Si (23.3%)、碲化镉 CdTe (22.3%) 和铜铟镓硒 Cu(In, Ga)Se₂ (23.6%) 等传统薄膜太阳能电池的记录效率^[9]。

然而, 近年来钙钛矿电池的效率增长呈现出放缓的趋势(最新记录效率为 26.1%)^[9], 即在过去的 4 年内仅增加了约 2%。同时, 材料的稳定性尚未达

到商业化应用所需的标准, 与采用低成本制备的钙钛矿薄膜产生的高密度缺陷有关。研究已证实, 钙钛矿电池材料中的缺陷是导致非辐射复合和能量耗散的关键要素, 进而制约着器件的性能和结构稳定性^[10-12]。因此, 优化器件性能并逐步向 Sockley-Queisser(SQ) 理论极限效率 (33%) 推进^[13], 同时提升太阳能电池的长期稳定性, 必须最小化各类缺陷的非辐射复合损失和缺陷浓度。

目前, 尽管借助高分辨率扫描隧道显微镜(STM) 等先进技术手段, 能够探测出钙钛矿材料中的缺陷, 但实验无法提供原子尺度下关于缺陷的微观信息, 如缺陷的类型、位置以及其电荷态等。另一方面, 卤化铅钙钛矿是离子晶体结构, 外界电子束照射的探测可能会破坏晶体中固有的结构特征, 进而可能触发产生误导性的结果。正是这些因素, 深入挖掘杂化钙钛矿缺陷的本质, 理解材料缺

* 国家自然科学基金(批准号: 12204256, 12147121) 和宁波市甬江人才工程资助的课题。

† 通信作者。E-mail: duanxiangmei@nbu.edu.cn

‡ 通信作者。E-mail: wjyin@suda.edu.cn

陷、器件性能和结构稳定性等内在联系, 以为合理化实验结果提供可靠性的指导作用, 这主要依托于高精度且不依赖任何经验参数的第一性原理计算来实现。此外, 深能级缺陷被视为有效的载流子复合中心, 主要是基于 Shockley-Read-Hall(SRH) 模型得出的^[14,15]。需要说明是, 传统的 SRH 模型是没有将电子-声子耦合效应被包含在内的, 但该效应却在非辐射复合过程中起着不可忽视的地位^[16], 意味着涉及到缺陷的俘获截面积和复合寿命并非源自第一性原理计算, 而是通过实验的测量所获得的。然而, 在实际测量中各种外界因素是多变性, 必将对评价某种缺陷是否成为有效的非辐射复合中心带来了困难, 以及对接下来精准地优化器件性能也变得更加复杂。庆幸的是, 近几年多种新算法的发展, 特别是关于电声耦合效应的理论计算方法的突破, 为我们打开了认知半导体材料性能背后机理的窗口, 用以评估缺陷体系的载流子寿命, 并理解光生载流子的动力学过程。因此, 重新审视和理解缺陷的结构、缺陷性质和载流子动力学行为等, 对有效地提升钙钛矿太阳能电池的效率和材料稳定性显得至关重要。

本综述首先介绍了杂化钙钛矿太阳能电池材

料的晶体结构和电子结构, 以及其光电转变过程的基本原理。其次, 探讨了关于缺陷形成能、电荷转变能级、载流子非辐射复合率和俘获截面积的计算方法。接下来, 详细论述了钙钛矿材料中刚性缺陷模型的基本特性, 并涵盖了多种非常规性的缺陷构型及其性质、复合型缺陷、缺陷(离子)迁移、载流子动力学行为、光浸泡效应, 以及缺陷对相变和降解的影响。最后, 对未来研究方向进行了展望, 以期待为今后理解钙钛矿材料的缺陷与器件性能和稳定性提供有益的指导。

2 钙钛矿太阳能电池

2.1 钙钛矿的晶体结构

钙钛矿是一种 CaTiO_3 矿物, 立方晶体结构(α 相), 是由角共享八面体 BX_6 框架组合而成, 同时也是对 ABX_3 类化合物的统称, 其中 A 和 B 为阳离子, X 为阴离子, 如图 1(a) 所示。在每个晶胞单元中, 阳离子 A 位于八面体所围成的空腔之中。就常见的卤化物钙钛矿而言, A 位为半径较大的一价阳离子, 包括有机阳离子如 $\text{MA}^+(\text{CH}_3\text{NH}_3^+)$, FA^+

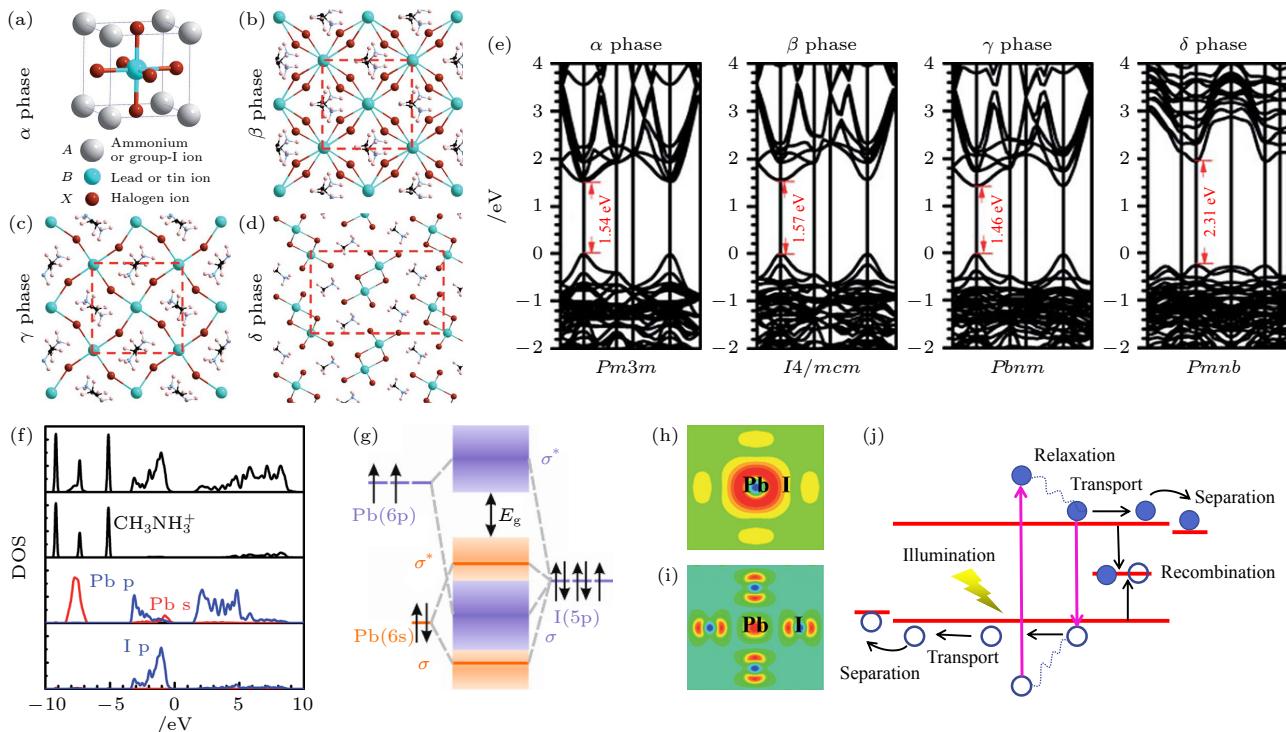


图 1 (a)–(d) MAPbI_3 的原子结构^[18], 其中 (a) α 相, (b) β 相, (c) γ 相, (d) δ 相; (e) 四种相体系的能带结构^[18]; (f) 态密度^[18]; (g) APbI_3 结构中带边耦合的简化图^[20]; (h), (i) CBM 和 VBM 的部分电荷密度图^[3]; (j) 太阳能电池的光电转换过程

Fig. 1. (a)–(d) Atomic structures of MAPbI_3 ^[18]: (a) α phase; (b) β phase; (c) γ phase; (d) δ phase. (e) Band structures of the four phase systems^[18]; (f) density of states^[18]; (g) simplified depiction of the bonding in APbI_3 ^[20]; (h), (i) the partial charge density at CBM and VBM, respectively^[3]; (j) photoelectric conversion process of solar cells.

($\text{NH}_2\text{CH}=\text{NH}_2^+$) 和无机阳离子如 Cs^+ , Rb^+ 等; B 为二价金属阳离子, 通常是以 Pb^{2+} , Sn^{2+} 为代表; X 为负一价的卤素离子, 包括 Cl^- , Br^- , I^- 以及伪卤素离子 SCN^- 等.

根据离子的等价态替换原理, 任何具备一价的有机阳离子都可作为 A 位. 然而, A 位是否能稳定八面体钙钛矿的晶体结构, 就需要采用容忍因子来衡量^[17]. 容忍因子 t 被描述为 $t = (R_A + R_X)/\sqrt{2}(R_B + R_X)$, 其中, R_A , R_B 和 R_X 分别是 A , B 和 X 位各自的离子半径. 为了维持钙钛矿立方结构的对称性和稳定性, t 应满足接近于 1 的要求. 研究表明, 如果 t 介于 0.8 至 1 范围内, 意味着角共享的钙钛矿结构是能够形成的, 一旦 t 处在该范围的较低区域, 体现出较小的 A 阳离子是不足以支撑起 BX_6 八面体框架, 从而导致立方相的八面体结构发生扭转. 这是因为只有通过降低结构的对称性, 才能使钙钛矿趋向新的稳定态, 如四方 (β 相) 或正交 (γ 相) 钙钛矿结构, 分别展示在图 1(b) 和图 1(c) 中. 当 $t < 0.8$ 时, 更小半径的 A 离子是不能通过八面体的扭转来维持三维 (3D) 钙钛矿的整体骨架, 最终诱发部分 $B-X$ 键被打破, 转化为非钙钛矿结构的 δ 相, 如图 1(d). 正是这一因素, 很好地阐释了有机无机杂化钙钛矿 MAPbI_3 ($t = 0.91$) 要比全无机 CsPbI_3 (0.78) 更具有优异的结构稳定性的原因之一^[18].

2.2 钙钛矿的电子结构

Yin 等^[18] 使用 GGA 泛函计算了 MAPbI_3 中四种相体系 (α , β , γ 和 δ) 的能带结构^[19], 结果展现在图 1(e) 中, 均属于直接能隙材料. 为了解带边电子态的贡献情况, 以 α 立方相钙钛矿为代表分析了分波态密度 (图 1(f))、导带底 (CBM, 图 1(h)) 和价带顶 (VBM, 图 1(i)) 的电荷分布, 计算结果表明带边的 CBM 主要由 Pb 6p 态贡献, VBM 是 Pb 6s 和 I 5p 轨道进行杂化所构成的反键态, 见图 1(g) 图 [3,18,20]. 其次, 从能带图可以发现 $\alpha\text{-MAPbI}_3$ 的 CBM 是三重简并度, 归因于该结构拥有非常高的空间对称性 (O_h 点群). 然而对 β , γ 和 δ 相来说, 却表现出单重简并度, 是因为这些体系的八面体骨架发生了一定程度上的扭曲, 降低了结构空间对称性, 导致 CBM 从三重态转变为单重态^[21]. 最后, 与黑相 (α , β 和 γ) 钙钛矿不同的是, $\delta\text{-MAPbI}_3$ 的 VBM 色散强度显著变差, 其根源在于 δ 相中 Pb -I- Pb 角度的大幅度变小, 弱化了 Pb 6s 与 I 5p 轨

道之间的杂化强度.

2.3 太阳能电池的光电转换原理

图 1(j) 详细展示了太阳能电池器件中光能向电能有序转换的物理过程, 这一过程涉及到光吸收、电子-空穴分离、电子和空穴的输运、电子-空穴的复合, 以及电荷转移过程等环节.

对太阳能电池中的光吸收材料而言, 当吸收的光子能量大于半导体材料的能隙 ($h\nu > E_g$) 时, 使价带中被激发的电子跃迁至导带, 同时对应价带产生相应数量的空穴, 标志着光生载流子的生成. 然而, 被激发至高能的电子和空穴将与晶格不断发生碰撞和散射, 导致热电子和热空穴能量逐渐耗散, 最终分别弛豫至低能的 CBM 和 VBM 处.

在内置电场驱动下, 分离后的电子和空穴通过扩散与输运过程, 分别被负极和正极所收集, 从而为外部电路不断持续的电流, 这一过程是太阳能电池实现光电转换的关键步骤. 然而, 如果光生载流子未能获得有效收集, 将不可避免地经历复合过程, 其中包含 SRH 复合、表界面复合以及俄歇复合等, 这些过程被归类为非辐射复合. 在本文中, 特别关注 SRH 复合和表界面复合, 因为它们是对钙钛矿光伏性能产生负面影响的关键和主导因素, 这与材料的缺陷密切相关. 因此, 深入了解光生载流子的动力学行为, 尤其是在复合过程中的表现, 对光伏材料缺陷的理解以及器件性能的优化具有非常重要的指导意义. 基于此基础的认知, 可以通过精细调控材料的结构和后处理方法, 以实现最小化缺陷密度和提高光生载流子的有效收集率, 从而改善太阳能电池的性能和长期稳定性.

3 钙钛矿材料的本征缺陷

在实际中, 钙钛矿太阳能电池材料的合成、晶体生长和器件制备过程都不可避免地产生各种缺陷 (本文重点讨论的是点缺陷), 主要受该材料本身固有的离子晶体特性所决定的. 另一方面, 在加热处理条件下, 离子扩散或晶格的重新排列也可能会促使缺陷的形成. 此外, 制备钙钛矿薄膜以及组装成太阳能电池的过程中, 涉及到各种复杂的处理环节, 比如溶液处理、沉淀、退火等, 这些都有可能引入缺陷.

卤化铅钙钛矿缺陷可分为三种类型: 空位缺陷、间隙缺陷和反位缺陷, 如图 2^[22] 所示. 其中, 空

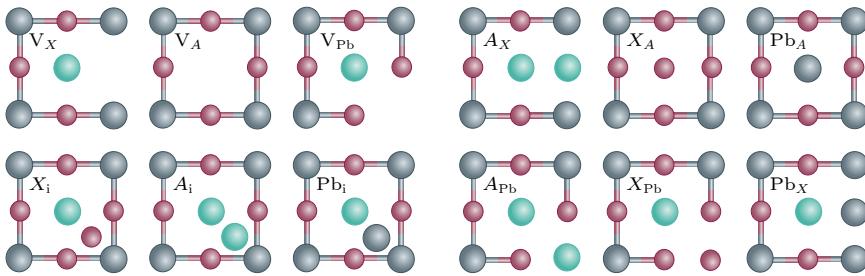


图 2 卤化铅钙钛矿电池材料中的 12 种本征缺陷^[22]. V_M 表示 M 空位, M_i 表示 M 间隙, M_N 表示被 M 取代的 N 位, 其中 M 和 N 表示 $APbX_3$ 中的离子

Fig. 2. The 12 types of intrinsic point defects in metal halide perovskites^[22]. V_M denotes a M vacancy, M_i denotes a M interstation and M_N represents the N replaced by M , where M and N represent ions in $APbX_3$.

位缺陷指的是晶体中某个位置上的离子缺失所产生的空位, 可以是阳离子空位 (V_A , V_{Pb}), 也可以是阴离子空位 (V_X). 间隙缺陷是指某处的间隙位置被离子所占据, 可形成阳离子间隙 (A_i , Pb_i) 或阴离子间隙 (X_i). 反位缺陷描述的是 A , Pb 和 X 位中两两离子间的位置发生互换, 如 A_X , X_A , Pb_A 等. 这些缺陷直接影响着钙钛矿材料的光电性能和稳定性.

4 缺陷相关的计算方法

本文中, 与缺陷相关的计算方法, 主要包括缺陷的形成能、电荷转变能级、载流子寿命和缺陷俘获截面积等.

4.1 计算缺陷形成能

缺陷形成能是用于描述钙钛矿材料中点缺陷形成难易程度的重要物理参数. 定量计算该参数能够深入评判缺陷在材料中的浓度和分布情况, 并揭示不同条件下缺陷形成的机理和动力学过程. 通过计算缺陷的形成能, 能够为实验优化钙钛矿材料的合成和处理条件提供理论指导, 以实现降低缺陷的产生率和数量, 从而提高材料的光电转换效率和稳定性. 因此, 缺陷形成能的精准计算在钙钛矿电池材料的研究和应用中具有重要的科学意义和工程价值.

对电荷量为 q 的缺陷 α 而言, 它的形成能 $\Delta H(\alpha, q)$ 通过如下的表达式来计算^[23]:

$$\Delta H(\alpha, q) = E(\alpha, q) - E_{\text{host}} + \sum_i n_i u_i + q(E_F + E_{\text{VBM}} + \Delta V), \quad (1)$$

其中 $E(\alpha, q)$ 是电荷量为 q 的缺陷 α 的超胞总能量; E_{host} 为完美超胞的总能量. 变量 n_i 和 u_i 分别表示在形成缺陷时从系统中移除/增加的元素 i 的数量

和相应的化学势. 最后一项描述的是缺陷与体系中背景电荷交换相关的能量, 比如对于带负电荷的缺陷, 反映的是电子从系统费米能级转移到缺陷上的相关能量. 由此可知, 带电缺陷的形成能取决于系统的费米能 (E_F), 其取值范围从 VBM 到 CBM 之内, 并以完美超胞中的 VBM 为参考点, 即 VBM 能级位置对应的是费米能级 $E_F = 0$. E_{VBM} 是完美超胞中 VBM 的能级, 而修正项 ΔV 的引入以确保含有缺陷的超晶胞与宿主体系电势相一致.

基于 (1) 式得知, 缺陷形成能是晶格元素的化学势 u_i 和系统费米能级 E_F 的函数. 假设固定各元素的化学势, 缺陷形成能与费米能级呈现出线性关系, 它的斜率表示缺陷的电荷量. 根据分析缺陷形成能与费米能级的关系, 可以预测稳定的缺陷类型, 进而获取相应的缺陷浓度 $C(\alpha, q)$, 其表达式可描写为 $C(\alpha, q) = N_s \exp(-\Delta H(\alpha, q)/\kappa_B T)$, 其中 N_s 是点缺陷在超胞中的浓度, T 是绝对温度, κ_B 是玻尔兹曼常数^[24].

4.2 计算电荷转变能级

依据 (1) 式可知, 同一缺陷 α 在不同电荷态 (q 和 q') 下展现出不同的缺陷形成能, 但其交点描述的是两种电荷态的形成能相等 ($\Delta H(\alpha, q) = \Delta H(\alpha, q')$) 时缺陷价态发生改变的位置, 所对应的费米能级通常被称为缺陷的电荷转变能级 $\varepsilon(q/q')$, 有时又被称为热力学电离能级, 数学表达式为

$$\varepsilon(q/q') = [\Delta H(\alpha, q) - \Delta H(\alpha, q')]/(q' - q). \quad (2)$$

能够反映缺陷捕获或释放电子的能力.

根据 SRH 理论, 电荷转变能级相对于带边的位置, 将直接决定着缺陷是否作为光生载流子的复合中心. 因此, 识别和理解钙钛矿电池材料的本征缺陷性质对器件性能的优化显得尤为重要. 通常,

把距离带边 $10\kappa_B T$ 范围内的电荷转变能级定义为浅能级俘获态, 而大于 $10\kappa_B T$ 被认为是深能级俘获态^[25]. 对载流子而言, 前者主要影响载流子的迁移, 后者的缺陷态会加剧对电子和空穴的捕获并发生电子-空穴的复合, 严重制约了光电转化效率和器件性能.

4.3 计算激发态下的载流子寿命

为了探究钙钛矿电池材料激发状态下的载流子动态行为, 可以采用含时密度泛函理论 (TD-DFT) 和非绝热分子动力学 (NA-MD) 等计算方法. 这些方法已有相对成熟的程序包, 例如 Akimov 和 Prezhdo 等^[26,27] 开发的 PYXAID, Zhao 课题组^[28] 开发的 Hefei-NAMD、以及 Meng 团队^[29,30] 开发的 TDAP 等, 用于模拟和分析钙钛矿材料中缺陷辅助电荷的分离、捕获以及重组动力学等相关过程.

通常, 整个计算过程大体分为以下环节^[31]: 1) 对优化后的晶体结构, 运用标准 NVT 系综执行 2—3 ps 的分子动力学 (MD) 模拟, 并结合 Andersen 恒温器使体系的温度维持在 300 K, 然后通过 NVE 系综以获取 3—5 ps 的 MD 轨迹. 2) 基于上一步的 MD 轨迹, 采用 DFT 计算每一步长 (1 fs) 电子结构的演化, 获取所关注两个电子态之间的跃迁矩阵、电声耦合强度等关键信息. 3) 执行 NAMD 模拟, 根据 $p(t) = \exp(-t/\tau)$ 关系式对数据进行指数组合, 以获取激发态的载流子寿命.

4.4 计算载流子的俘获截面积

载流子俘获截面积是材料学与电子学中一个重要的参数, 是用来反映材料中的空穴或电子被缺陷捕获的概率, 通常采用单位面积内 (cm^2) 的捕获电子/空穴的数量来表示. 如果载流子俘获截面越大, 意味着缺陷对载流子的俘获能力就越强, 势必导致载流子寿命变短, 对电池的电学性质带来负面影响. 为了获得可靠且定量化的载流子俘获截面, 首先需要计算所关注的相关态之间的非辐射复合概率, 采用下面的表达式进行描述^[32,33],

$$\begin{aligned} W_{fi} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_m \sum_n p(i, m) \\ &\times \left| \sum_k \langle \psi_f | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | \psi_i \rangle \langle \chi_n | Q_k | \chi_m \rangle \right|^2 \\ &\times \delta(\Delta E + E_m - E_n), \end{aligned} \quad (3)$$

其中角标 i 和 f 分别代表的是初始的电子态 (即捕获载流子之前) 和最终的电子态 (捕获载流子之后), m 和 n 分别为初始和最终声子态; 标记 k 为整个声子模; ΔE 是初态与末态的电子能量差, E_m 和 E_n 分别是初态和末态的声子能量; $p(i, m)$ 表示系统处于初始声子状态的概率; $\langle \psi_f | \frac{\partial H}{\partial Q_k} | \psi_i \rangle$ 代表电子-声子耦合矩阵元, $\langle \chi_n | Q_k | \chi_m \rangle$ 为晶格转变矩阵元.

载流子俘获率 (B) 通过 $B = W_{fi} V$ 公式得到^[32], 其中 V 是所研究超胞的体积. 载流子俘获截面 (σ) 被定义为 $\sigma = B / \sqrt{3k_B T/m^*}$, 从表达式可知 σ 的大小取决于环境温度 (T) 以及载流子有效质量 (m^*).

5 钙钛矿材料的缺陷属性

经实验研究发现, 钙钛矿电池材料的体相缺陷在尺寸和数量上似乎微不足道^[34], 但它们却对材料的物理性能和稳定性产生巨大影响, 甚至直接决定着其应用方向. 因此, 深入研究钙钛矿材料中的本征缺陷具有非常重要的意义, 有必要加强对这些缺陷的理论认知, 以便更好地理解它们对材料性能影响的微观机理, 有助于凝练出强针对性的方案以实现优化材料的性能和稳定性.

5.1 刚性缺陷的基本特性

Yin 等^[3] 计算了 $\alpha\text{-MAPbI}_3$ 热力学平衡生长条件下的化学势, 如图 3(a) 所示, 其中狭长的红色区域揭示了唯有严格地控制材料的生长条件才能实现所需的钙钛矿相, 否则会产生杂质相的 MAI 和 PbI_2 .

探究化学势对钙钛矿缺陷形成能的影响, 选取了三种代表性的生长条件: A , B 和 C 点 (图 3(a)), 分别对应富 I/贫 Pb、中等、以及贫 I/富 Pb 的合成环境. 它们对应的缺陷形成能随费米能级的变化关系分别展示在图 3(b)—(d) 中, 从中观察到当 MAPbI_3 生长条件从 A 点经过 B 点再过渡到 C 点时, 其导电性是从优异的 p 型 (费米能级的钉扎位置接近 VBM) 连续调整为优异的 n 型 (接近 CBM), 彰显出钙钛矿缺陷性质的可调性^[3], 该行为也得到了实验的证实^[36].

还计算了 MAPbI_3 中本征缺陷的电荷转变能级 (图 3(e))^[2,3], 因为这些转变能级的深浅程度反

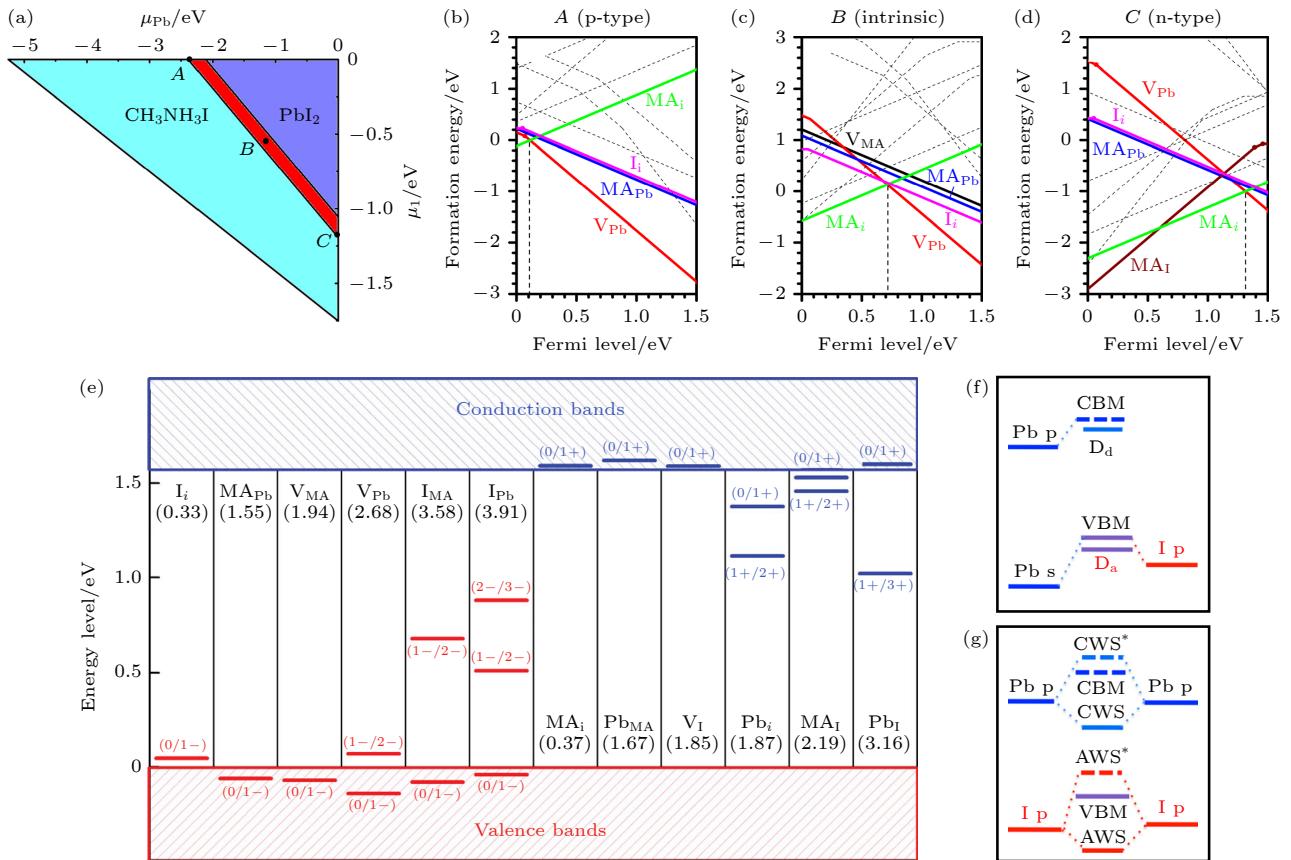


图 3 (a) 计算 MAPbI_3 材料在平衡生长下的热力学范围^[3]; (b)–(d) 对应的是图 (a) 中三个化学势 (A , B 和 C 点) 的缺陷形成能^[3]; (e) 本征缺陷的电荷转变能级^[2]; (f), (g) 分别描述的是由阴/阳离子空位和阳离子-阳离子/阴离子-阴离子的错位键所形成缺陷态的示意图^[35]

Fig. 3. (a) Calculate the thermodynamics range of MAPbI_3 under the equilibrium growth^[3]; (b)–(d) are respectively the defect formation energies under the three chemical potentials (A , B and C points) in panel (a)^[3]; (e) charge transition energy levels of intrinsic defects^[2]; (f), (g) the schematic diagrams of defect states caused by negative/cation vacancy and cation-cation/anion-anion wrong bonds, respectively^[35].

映着缺陷捕获或释放电子/空穴的能力, 用于评价缺陷的电学特性. 研究结果发现所有的空位缺陷、多数间隙与反位缺陷均表现出相当浅的转变能级, 位于带边 0.05 eV 的范围内. 这一独特的缺陷特性与 MAPbI_3 本体的电子结构密切相关, 以碘空位 V_{I} 为例, 其缺陷态主要来自于空位碘离子周围的未饱和的 Pb(即 Pb 悬挂键), 因此缺陷能级局域在 Pb p 和 CBM 能级之间. 因 Pb p 和 CBM 之间的能级差很小, 使得 V_{I} 的缺陷态接近 CBM, 成为了浅施主缺陷态 (D_{d}), 如图 3(f) 所示. 同理, V_{Pb} 的缺陷态是作为浅受主能级 (D_{a})^[35]. 对于深能级的缺陷, 主要包括 I_{MA} , I_{Pb} , Pb_{i} 和 Pb_{I} . 除 Pb_{i} 外, 这些反位缺陷的缺陷态源自于阳离子-阳离子或阴离子-阴离子之间的错位键, 是由 Pb p-Pb p 或 I p-I p 杂化所产生的深能级缺陷态, 如图 3(g) 所示. 然而, 对 Pb_{i} 来说, 其深缺陷能级归因于间隙 Pb

的 p 轨道的晶体场分裂, 诱导 p_z 轨道能级下降^[35].

结合图 3(b)–(d), 能够发现钙钛矿的浅能级缺陷拥有较低的缺陷形成能(见彩色粗实线), 意味着它们可能成为材料合成中的主导型缺陷. 相比之下, 加剧光生载流子复合的深能级缺陷, 却表现出相对较高的缺陷形成能(见灰色虚线). 正是这一特殊的缺陷特性, 为钙钛矿太阳能电池材料带来了与生俱来的“高缺陷容忍性”, 同时也阐释了其高光电转换效率背后的主要原因.

5.2 非常规的缺陷构型及其性质

相对于传统的强共价性光伏材料, 卤化物钙钛矿是一种软晶格结构的材料. 内部的子晶格是通过离子间的弱相互作用所形成的, 这种脆弱的晶格结构容易受到各种因素的影响, 引起其光伏性能发生显著的改变.

目前 DFT 计算发现, 钙钛矿材料中的部分缺陷表现出反常的行为特征, 与传统的刚性模型缺陷的结论有所不同. 例如, Agiorgousis 等^[37]研究发现, β 相 MAPbI_3 中的 V_{I} , Pb_i , Pb_{MA} 和 I_{MA} 在特定电荷态下, 通过形成新共价键如 Pb-dimer 和 I-trimer 来增益缺陷构型的稳定性, 从而改变材料原有的缺陷性质. 缺陷性质的变化归因于新的强共价键会导致在能隙内产生较深的缺陷态, 与图 3(f) 结论相吻合. 另外, 缺陷总能的降低会使电荷转变能级从带边附近移至能隙的深处(图 4(a)–(c)), 成为有效的载流子复合中心. 进一步的研究阐明了这种异常的 V_{I} 可看作为 DX 中心, 是因电子占据所获得的能量大于晶格畸变所消耗的能量, 见图 4(d)^[38]. Meggiolaro 与 De Angelis^[39]也观察到 I_i 和 V_{Pb} 的缺陷构型随电荷态的变化会发生改变(图 4(e)). 依据电荷转变能级的数据, 可以看出 I_i 和 V_{Pb} 从起初被视为浅能级缺陷, 最终演化为深能级缺陷. Buin 等^[25]研究了不同生长条件对钙钛矿缺陷形成能的影响, 发现 Pb_i^0 (I 替换 Pb 离子) 有两种可能的缺陷构型(图 4(f)), 揭示了它在富碘条件下容易产生由 Pb_i 提供高缺陷密度(大于 10^{15} cm^{-3}) 的深能级电子俘获态(见图 4(g)), 成为了载流子扩散长度和光伏性能变差的关键性缺陷. 近期, Zhang 等^[40]另辟新径研究了 MAPbI_3 中两种氢空位缺陷(V_H), 发现 $\text{V}_H(\text{N})$ 和 $\text{V}_H(\text{C})$ 的转变能级均位于能隙深处, 同时在贫氢环境下表现出较低的缺陷形成能(图 4(h)). 模拟室温下的 V_H 总捕获系数, 分别是 $0.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $0.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$, 前者的结果远高于常见的碘间隙($0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$), 意味着在 MAPbI_3 中即使存在微量的 $\text{V}_H(\text{N})$, 也能引起大量的载流子非辐射复合.

考虑到杂化泛函的高计算成本, 对超胞体系的缺陷结构进行优化时, 往往采用的是半局域泛函(如 PBE). 这是因为 PBE 泛函能够以较低的计算成本快速地实现结构优化, 并提供可靠的结果. 然而, 该方法在处理缺陷的电荷分布时展现出高度的非局域化, 这势必对局域缺陷构型产生影响, 尤其是离子型钙钛矿. Meggiolaro 等^[39]使用三种泛函方法包括 PBE, PBE-SOC 和 HSE06-SOC, 分别对 I_i 和 V_{I} 的局域缺陷构型及其稳定性展开研究, 结果见图 5(a). 从图 5(a) 可看出对 I_i^0 而言, PBE 和 PBE-SOC 预测缺陷构型的稳定性与 I_i^- 基本相同, 但 HSE06-SOC 表明小间距的缺陷构型(I_i 和

I_2 间距: 3.26 \AA) 要比对应的大间距(约 3.8 \AA) 更稳定, 这归因于杂化泛函使缺陷的电荷更局域分布, 从而趋向更稳定的构型. 类似的缺陷行为在 V_{I} 中同样具备. PBE 表明 V_{I}^- 的 Pb-dimer 比非 dimer 结构更稳定, 与 Agiorgousis 等^[37]的结论相吻合. 一旦将 SOC 考虑到 PBE 和 HSE06 泛函中, Pb-dimer 不再是稳态的缺陷构型(图 5(a) 底部), 意味着它可以自发性或克服一定的能垒, 转变为刚性模型的 V_{I} , 从而改变缺陷的电子结构和材料性能. 除此之外, Kang^[41]讨论了全无机 CsPbBr_3 中 V_{Br} , 发现 SOC 同样影响着缺陷构型和电子结构, 特别是 V_{Br}^- (这里未展示), 并基于 MD 分析了 V_{Br}^0 带边附近的能级和 Pb-Pb 距离随时间的演化过程(见图 5(b)), 阐明 SOC 效应对钙钛矿的缺陷构型及其性质的重要性.

5.3 复合型缺陷

上述的钙钛矿缺陷通常是在 0 K 环境下进行计算模拟, 近似被视为是刚性体系, 然后研究相应的缺陷结构、缺陷性质, 并分析对光伏性能的影响等. 近期, 我们通过分子动力学模拟发现, 钙钛矿 MAPbI_3 中的部分刚性模型缺陷并不是稳定的, 它们能够在外界的热驱动下转变为更加稳定的缺陷构型状态.

这里以 I_{Pb} 为例, 刚性构型与电子结构分别展示在图 5(c) 和图 5(d) 中, PDOS 表明无论何种电荷态在能隙内均存在显著的缺陷态, 与早期的理论结果一致, 再次例证了刚性模型的 I_{Pb} 是有害缺陷. 不同于 0 K 的稳态构型, 室温(300 K)下的 MD 模拟揭示了刚性缺陷 I_{Pb} 依据电荷态可转变为能量更低的 TI 或 BI 结构(图 5(c)), 从而影响着缺陷性质和器件性能^[42]. 如果它为 +1, 0 或 -1 时, I_{Pb} 是 TI 构型, 与图 4(f) 相吻合, 被视作是由两种简单的缺陷(V_{Pb} 与 trimer- I_i) 组合而成的. 这类缺陷的电子结构如图 5(e) 的左侧所示, 清晰地观察到在能隙内有很强的局域缺陷态(源自于 I-I 错位键), 与 I_{MA} 相类似(图 4(b)). 当 I_{Pb} 为 -2 和 -3 价时, 即为 BI, 认为是由 V_{Pb} 与桥位 I_i 所构成的复合缺陷, 也得到了 Buin 等^[43]计算缺陷结合能的支持(缺陷结合能越正表明越易分解, 见表 1, 这里的 Pb_i 表示用 I 替换 Pb 离子). 因桥位的 I_i 分别与邻近的两个铅离子成键, 使其并未形成强的 I-I 错位键, 因此 $\text{I}_{\text{Pb}}^{-2}$ 和 $\text{I}_{\text{Pb}}^{-3}$ 演化为良性缺陷, 得到了图 5(e)

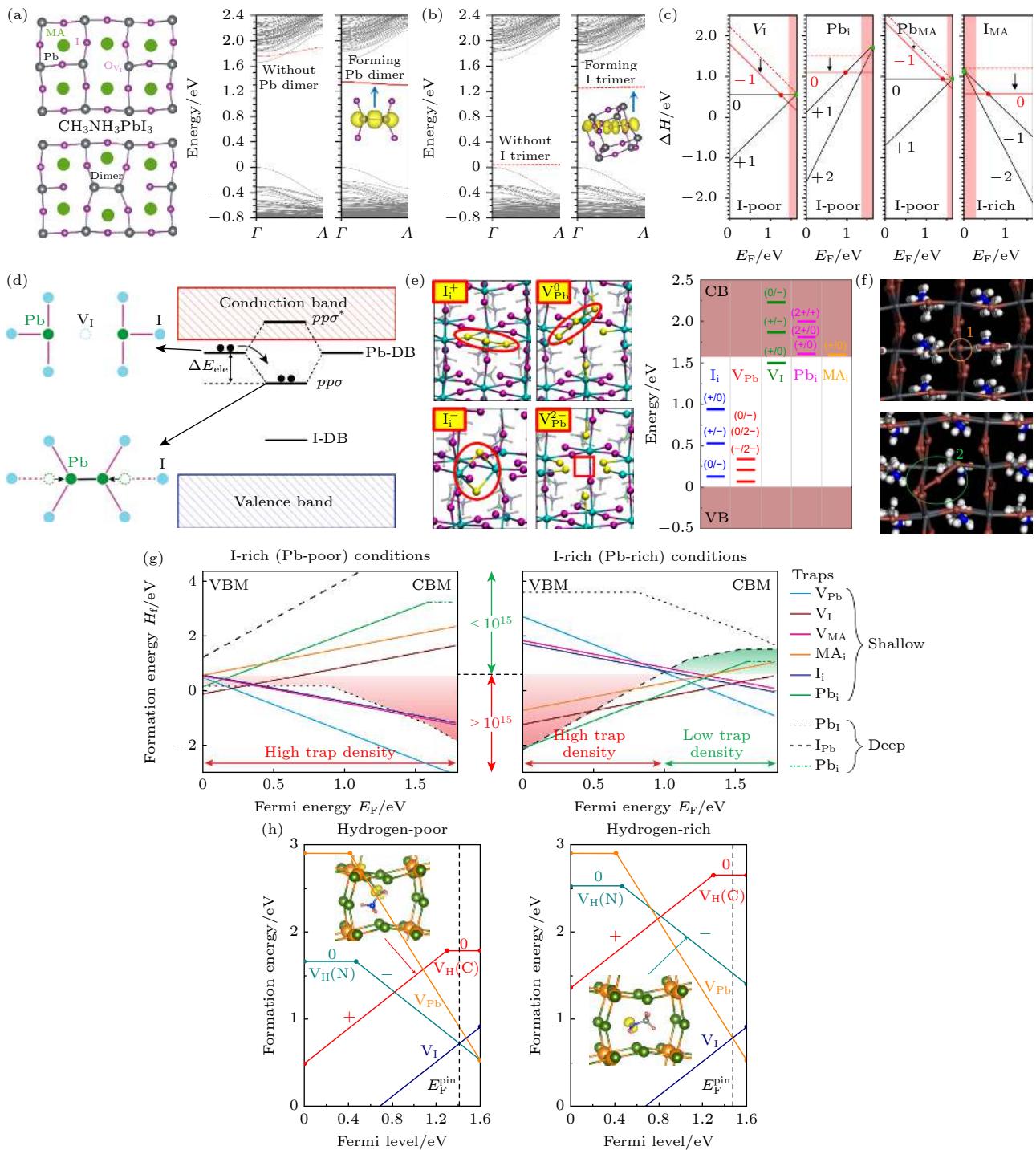


图 4 (a) V_1 形成 Pb -dimer 前后的局域缺陷构型及其能带结构的变化^[37]; (b) I_{MA} 形成 I -trimer 构型前后能带结构的变化, 插图表示缺陷态的局域电荷密度图^[37]; (c) 计算 V_1 , Pb_i , Pb_{MA} 和 I_{MA} 在不同电荷态下的缺陷形成能随费米能级的变化^[37]; (d) V_1 形成深能级缺陷态的机理示意图^[38]; (e) 可能稳定的 I_i 和 V_{Pb} 缺陷结构, 以及电荷转变能级^[39]; (f) 反位缺陷 Pb_i 两种可能的缺陷构型, 即面内桥位(顶图)和面间桥位(底图)^[25]; (g) $\beta\text{-MAPbI}_3$ 中的关键缺陷形成能和单位体积内的缺陷浓度^[25]; (h) 分别计算在贫氢和富氢环境下, $\text{V}_H(\text{N})$ 和 $\text{V}_H(\text{C})$ 的形成能随费米能级的变化^[40]

Fig. 4. (a) Local defect configurations and band structures change before and after the formation of a Pb -dimer for V_1 ^[37]; (b) the band structures change before and after the formation of a I -trimer for I_{MA} , where the illustrations indicate the local charge density of the defect state^[37]; (c) calculate the defect formation energy of V_1 , Pb_i , Pb_{MA} and I_{MA} with Fermi level in different charge states^[37]; (d) schematic diagram of the mechanism of V_1 forming deep-level defect states^[38]; (e) potentially stable I_i and V_{Pb} defect structures, as well as the charge transition levels^[39]; (f) there are two possible defect configurations of Pb_i : in-plane bridge (top) and interplane bridge (bottom)^[25]; (g) formation energies and volume densities of key defects in $\beta\text{-MAPbI}_3$ ^[25]; (h) the formation energy of $\text{V}_H(\text{N})$ and $\text{V}_H(\text{C})$ with Fermi level under hydrogen-poor and -rich conditions, respectively^[40].

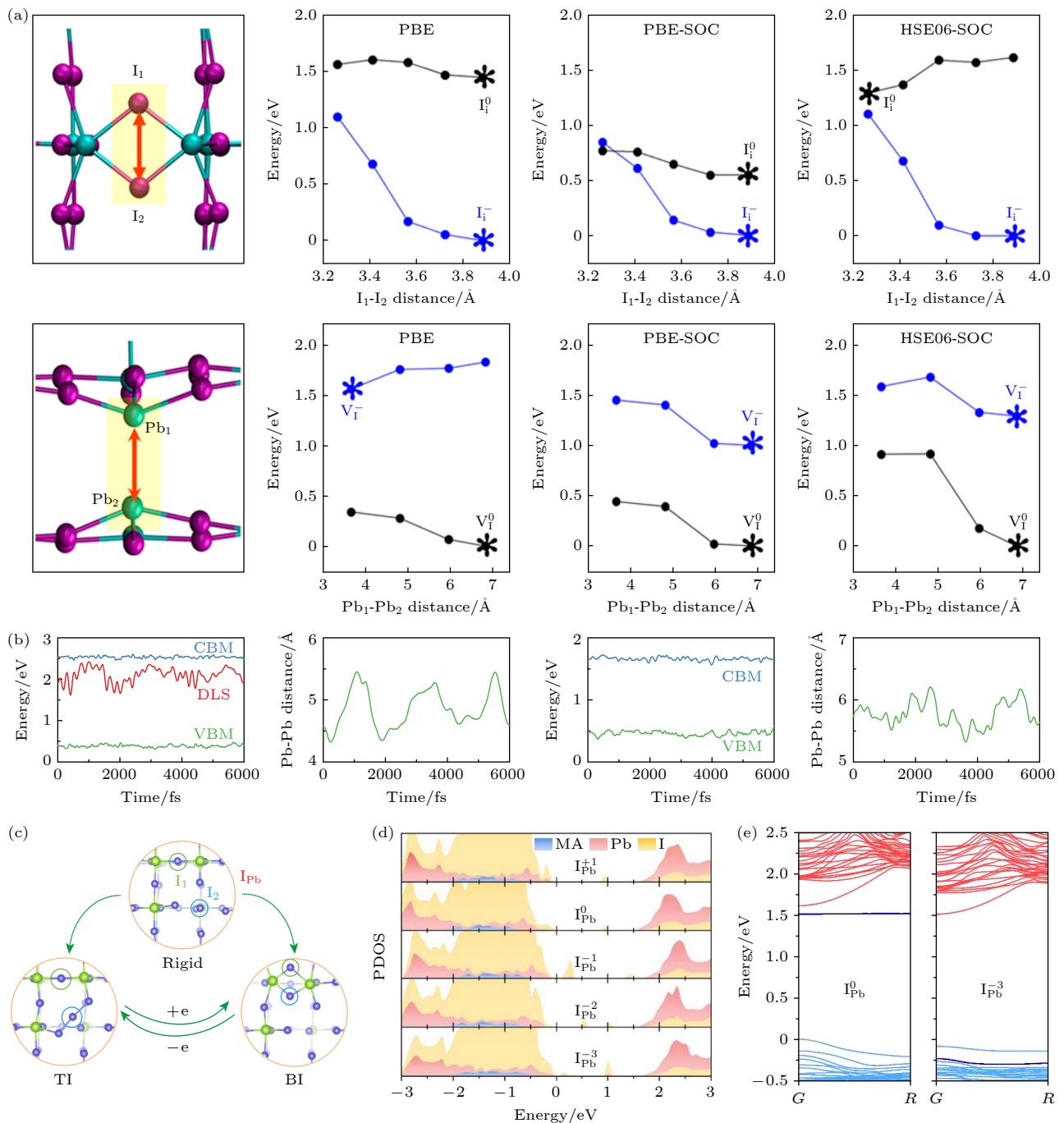


图 5 (a) 不同泛函对 I_i 和 Pb_i 的缺陷构型和能量的影响^[39]; (b) PBE 和 PBE-SOC 对带边能级 (包括 VBM, CBM 和局域缺陷态 DLS) 和 V_{Br}^0 附近 Pb-Pb 距离的影响^[41]; (c) I_{Pb} 的局域缺陷构型 (刚性、BI 和 TI 模型), 以及得失电子时之间的转换过程^[42]; (d) 刚性模型 I_{Pb} 缺陷的 PDOS 图^[42]; (e) 稳态缺陷 (I_{Pb}^0 和 I_{Pb}^{-3}) 的电子结构^[42]

Fig. 5. (a) Influence of different functional on defect configurations and energies of I_i and Pb_i ^[39]; (b) the influence of PBE and PBE-SOC on the energy levels (including VBM, CBM and defect-localized state DLS) and Pb-Pb distance near V_{Br}^0 ^[41]; (c) the local defect configuration of I_{Pb} (rigid, BI and TI models) and their transitions via electron gains and losses^[42]; (d) projected density of states (PDOS) for the rigid model defect I_{Pb} ^[42]; (e) electronic structures of the steady-state defects (I_{Pb}^0 and I_{Pb}^{-3})^[42].

右侧的电子结构证实。除此之外，类似复合型的缺陷如表 1 所列。

根据前面的探讨，我们了解到，尽管反位缺陷 I_{Pb} 和 Pb_i 可以分解为两种较为简单的缺陷，但并

不意味着在 $MAPbI_3$ 材料的合成过程中不会产生这种刚性缺陷。然而，实际情况中缺陷的产生条件主要与相应的缺陷形成能大小密切相关。只不过一旦这种刚性缺陷形成之后，可以通过热退火或光

浸泡等其他途径来获得能量, 以克服离子的扩散能垒, 从而促使缺陷分解并转化成为复合缺陷.

表 1 β -MAPbI₃ 钙钛矿中复合缺陷的缺陷结合能^[43]

Table 1. Defect binding energies for the defect complexes in β -MAPbI₃^[43].

Defect complex	Decomposition	Binding energy/eV
Pb_i^0	$V_{Pb}^0 + I_i^0$	-0.850
	$V_{Pb}^{-1} + I_i^{+1}$	-0.170
Pb_i^{-2}	$V_{Pb}^{-1} + I_i^{-1}$	0.850
	$V_{Pb}^{-2} + I_i^0$	0.930
Pb_i^{-3}	$V_{Pb}^{-2} + I_i^{-1}$	2.390
I_{Pb}^0	$V_i^0 + Pb_i^0$	-0.360
I_{Pb}^{+1}	$V_i^{+1} + Pb_i^0$	0.190

5.4 缺陷迁移

钙钛矿太阳能电池的性能问题一直备受关注, 其中 $J-V$ 曲线的迟滞现象是研究的热点课题之一. 迄今为止, 迟滞效应的起源被广泛认为与缺陷迁移(实际是离子迁移)有关. 为更深入地了解缺陷迁移对钙钛矿电池性能的影响, 众多研究团队已经使用密度泛函理论方法进行了探索与讨论. 值得注意的是, 尽管不同的研究团队计算出缺陷的活化能参差不齐, 但得到的结论是一致的, 均反映出在钙钛矿 MAPbI₃ 中 I⁻ 离子要比其他离子更易迁移. 例如, Eames 等^[44] 依据图 6(a) 中的离子迁移路径分别计算了 I⁻, Pb⁺² 和 MA⁺ 空位的活化能, 依次为 0.58, 2.31, 0.84 eV. 与此同时, 他们通过实验手段从 $J-V$ 迟滞响应中提取离子迁移的动力学数据(0.60—0.68 eV), 很接近碘空位迁移的理论活化能. 因此, I⁻ 被认为是 MAPbI₃ 中主导型的迁移离子. Haruyama 等^[45] 研究了 V_I 和 V_{MA} 在不同价态时缺陷迁移的活化能(图 6(b)), 有两点结论: 1) V_I 具有相对低的迁移活化能; 2) 就同一种缺陷, 无论是何种电荷态, 缺陷的迁移活化能基本是相等的. 这可能归因于迁移实体(离子)是相同的, 也得到了 Azpiroz 等^[46] 计算的支撑, 他们发现 V_I, V_{MA}, V_{Pb} 和 I_i 的迁移活化能分别为 0.08, 0.46, 0.80, 0.08 eV, 扩散路径如图 6(c) 所示. 其中, 对相同迁移实体的碘离子而言, V_I 和 I_i 的活化能同样是相等的. 注意的是, 这里的 I⁻ 活化能虽然很低(0.08 eV), 但他们并没有将迟滞效应归结于 I⁻ 迁移, 是因为在一定的偏压作用下, I⁻ 仅需 1 μ s

可实现穿过 MAPbI₃ 薄膜. 如此快的迁移速率, 使得无法阐明钙钛矿在短时间内(0.01—100 s)所发生的迟滞现象, 为此他们将钙钛矿材料的迟滞问题归结于 V_{MA} 或 V_{Pb} 缺陷.

在工作条件下, 光照作用诱导电池内部形成电场 E_{ph} , 电场方向从 ETL 指向 HTL(图 6(d)). E_{ph} 作用引起 I⁻ 和 MA⁺ 分别向 HTL 和 ETL 移动(图 6(e)), 不断积聚在界面处进而形成内部电场 E_{int} , 方向与 E_{ph} 恰好相反. 这种内部电场会阻碍载流子有效的传输与收集, 影响光伏器件的性能. 除此之外, 缺陷/离子的迁移也调控钙钛矿电池材料的光电流方向(图 6(f) 和 6(g))^[46].

5.5 载流子动力学行为

靠近导带和价带的浅能级缺陷态, 主要影响着自由电荷的运输/移动. 相反, 深能级缺陷态, 通常因电子态的强局域性, 使其对光生电子和空穴的捕获能力显著加强. 与此同时, 这些缺陷态也具备强烈的电荷束缚性, 又很大程度上阻碍电子和空穴再次被激发到带边, 从而增加了在缺陷态上发生非辐射复合的概率. 此过程的分析是基于 SRH 理论, 从定性角度来评估缺陷态对光生载流子的影响程度, 根本原因在于 SRH 框架中尚未考虑到电子-声子之间的耦合相互作用.

近年来, 多种新算法对半导体材料中的电声耦合进行了深入研究, 并提供了新的见解与思路, 有助于深层挖掘实验现象背后的微观机制、理解光生载流子的动力学行为, 以及定量评价缺陷对器件性能的影响. Zhang 等^[47] 运用第一性原理方法, 研究 I_i 缺陷的载流子捕获过程及其非辐射复合系数(图 7(a)), 发现 I_i⁺ 缺陷捕获电子在整个载流子复合中起着关键性的调控作用, 导致室温下的缺陷总捕获系数为 $0.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, 非辐射复合系数为 10^7 s^{-1} , 与实验报道的数值相吻合, 揭示了 I_i 是 MAPbI₃ 薄膜电池中的主要非辐射复合中心. 然而, Li 等^[48] 发现间隙碘在 VBM 附近引入深能级俘获态, 经 NAMD 模拟表明被缺陷所俘获的空穴与导带的电子间复合速率比带边之间要慢几倍, 该因素使钙钛矿电池的电荷和能量损失降低, 有利于提升器件效率. 同时, Chu 等^[16] 扩展研究了 5 种缺陷体系的复合动力学, 表明尽管它们的缺陷态分布情况存在着一定的差异性, 但并未观察到这些缺陷态展现出加剧载流子复合的现象, 见图 7(b) 和图 7(c). 其中,

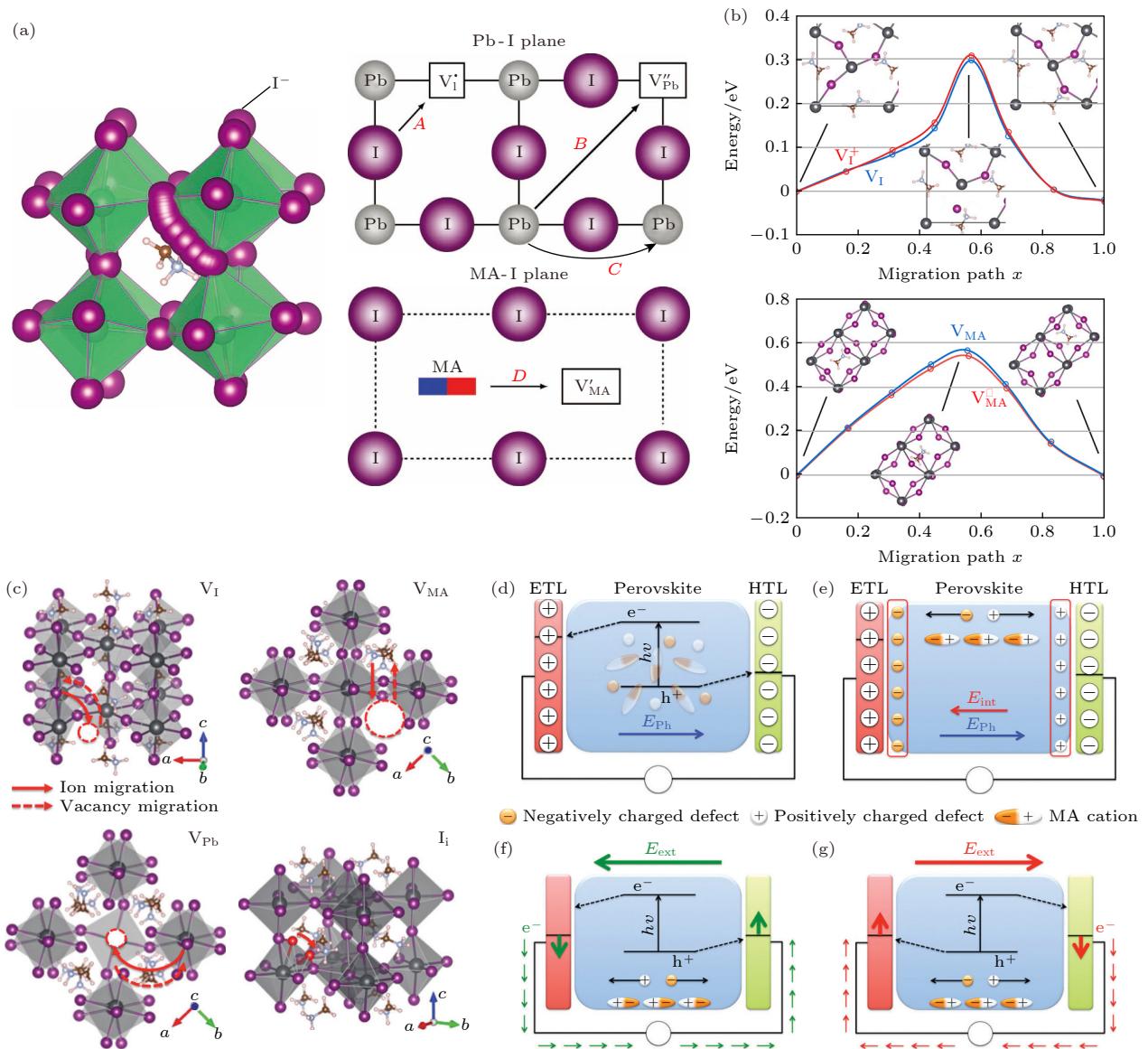


图 6 (a) I^- , Pb^{+2} 和 MA^+ 离子的迁移机理^[44]; (b) V_I 和 V_{MA} 迁移路径的能量分布, 插图显示了 NEB 方法在初始、过渡和最终状态下的结构图像^[45]; (c) 四种常见缺陷 (V_I , V_{MA} , V_Pb 和 I_i) 的迁移路径^[46]; (d)–(g) 概述缺陷迁移及其对钙钛矿电池操作机理的影响^[46]

Fig. 6. (a) Diffusion mechanism of I^- , Pb^{+2} and MA^+ ions^[44]; (b) energy profiles of V_I and V_{MA} migration path, where the insets show the defect structures of the NEB images at the initial, transition, and final states^[45]; (c) migration paths of four common defects (V_I , V_{MA} , V_Pb , and I_i)^[46]; (d)–(g) an overview of defect migrations and their impact on the operational mechanisms of perovskite cells^[46].

I_i 缺陷反而起到抑制电子-空穴的复合, 载流子寿命长达 23 ns, 远高于无缺陷的 α -MAPbI₃ 体系的寿命(约 11 ns). 另外, He 等^[49]认为 I_i 对 MAPbI₃ 激发态载流子寿命的正负影响依赖于缺陷的价态. 图 7(d) 展示了原始 MAPbI₃ 与多种价态 I_i 的电子-空穴复合过程, 计算数据证实了中性 I_i 在 VBM 附近产生明显的深能级缺陷态, 加剧载流子复合(相比于无缺陷 MAPbI₃ 的载流子寿命缩短了 1.6 倍), 这与 Chu 等^[16]的结论存在差异. 对于 I_i^- , 由于消

除能隙内的缺陷态, 载流子寿命被延长了 1.3 倍. 与中性体系不同的是, I_i^+ 在 CBM 附近虽然引入电子俘获态, 促使加快了电子的俘获速率, 但他们却发现被复合的电子与价带的空穴之间的复合速率, 要比带边之间的电子-空穴慢, 最终才使激发态的载流子寿命延长了 1.5 倍^[49].

此外, Li 等^[32]对典型的深能级反位缺陷 Pb_I 的载流子俘获截面积展开了研究. 在考虑到多个空穴或电子之间的库仑斥力的基础之上, 研究者们专

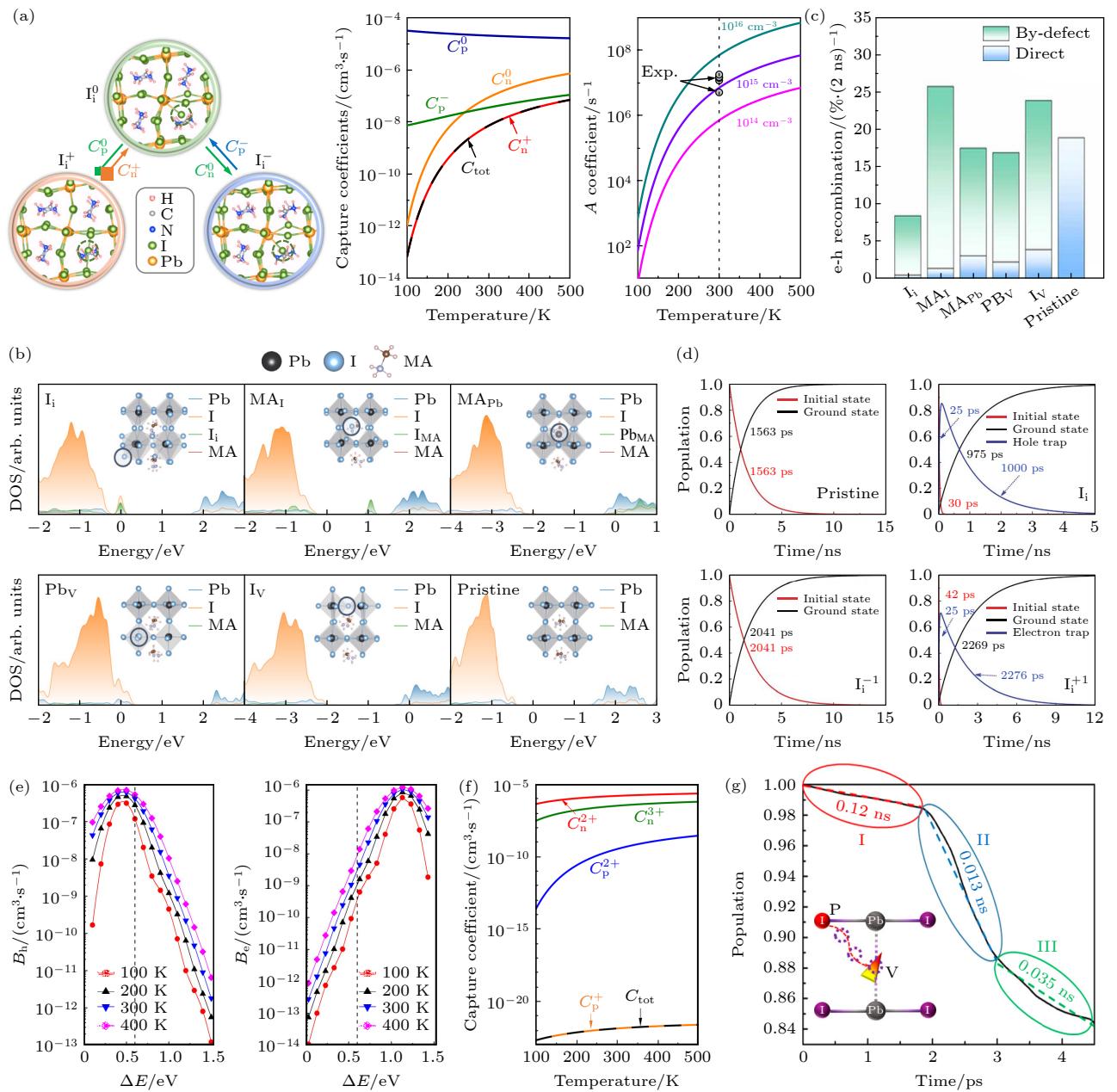


图 7 (a) I_i 缺陷的局域原子结构, 以及非辐射捕获系数和复合系数 A 与温度之间的关系^[47]; (b), (c) 分别代表不同缺陷和原始 $MAPbI_3$ 的原子投影 DOS, 以及不同体系在 2 ns 后的电子-空穴复合百分比. 其中, 蓝色和绿色分别表示直接复合与缺陷辅助复合的百分比^[16]; (d) 不同价态 I_i 和原始 $MAPbI_3$ 中电荷捕获与关键态载流子的种群演变过程^[49]; (e) 在不同温度和转变能级下 PbI 的空穴捕获率(左)和电子捕获率(右)^[32]; (f) PbI 的非辐射捕获系数随温度的变化^[4]; (g) 碘离子迁移过程与激发态载流子寿命的联系, 插图为碘离子的迁移路径^[50]

Fig. 7. (a) Local atomic structures of I_i defects, and the relationship of the non-radiative capture coefficients and recombination coefficient A to temperature^[47]. (b), (c) Atom-projected DOS for different defects and perfect $MAPbI_3$, and the electron-hole recombined percentage for different systems after 2 ns. Where, blue and green respectively represent the percentage of the direct recombination and defect assisted recombination^[16]. (d) Evolution of populations of the key states for the charge trapping and recombination in different charged I_i and perfect $MAPbI_3$ ^[49]. (e) Dependence of hole capture rate (left) and electron capture rate (right) of PbI on the transition energy level at different temperatures^[32]. (f) Non-radiative capture coefficients of PbI as a function of temperature^[4]. (g) Relation between iodine ion migration process and carrier lifetime of excited state, the illustration is the migration path of iodine ion^[50].

注于通过转变能级 $\varepsilon(+/-2)$ 来探讨电子或空穴的俘获情况. 根据 4.4 节中的 (3) 式, 在室温下 PbI^{+2}

(PbI^{+2}) 的空穴(电子)俘获率为 $B_h = 4.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{s}$ ($B_e = 2.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^3/\text{s}$), 俘获截面积为 $\sigma_h = 1.8 \times$

$10^{-14} \text{ cm}^2 (\sigma_e = 1.0 \times 10^{-16} \text{ cm}^2)$, 如图 7(e) 所示. 与传统半导体中的点缺陷相比, 如 Si 中掺杂 In 或 Zn, 这些深能级缺陷的载流子俘获截面分别 $4.0 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 和 $1.0 \times 10^{-19} \text{ cm}^2$, 量级上的偏差直接地反映深能级缺陷 Pb_I 是 MAPbI_3 中有效的载流子复合中心, 主要归因于材料本身有重元素 Pb-I 以及软声子模. 然而, Zhang 等^[4] 以无机材料 CsPbI_3 为研究载体, 探究了 Pb_I 和 I_{Pb} 的非辐射复合, 如图 7(f) 所示, 结果表明这些缺陷并不是有效的复合中心, 归结于非简谐性抑制了缺陷复合的过程.

在另一方面研究, Tong 等^[50] 深入探讨了离子迁移与载流子行为之间的相互关系. 研究发现, 碘空位的迁移加速了非辐射复合速率, 缩短了载流子寿命, 如图 7(g) 所示. 这一现象的解释可从以下两方面来说明: 1) 离子迁移引起晶格畸变, 导致电子和空穴在同一空间区域内变得更局域化, 增加了非绝热耦合强度, 从而加剧载流子的复合速率; 2) 离子迁移促使碘空位的缺陷能级从带边转移至能隙内, 进一步形成了载流子复合中心. 这一研究表明在非平衡条件下, 原本是良性缺陷可能转化为有害缺陷. 因此, 为了最大限度地提高钙钛矿太阳能电池材料的光伏性能, 应采取措施加以防止离子/空位发生迁移.

5.6 缺陷对光浸泡效应的影响

光浸泡效应是指太阳能电池在受到光照后, 随着时间的推移其光伏性能发生变化的现象. 这种效应在光伏电池中是普遍存在的, 如图 8(a) 所示. 实验数据表明, 许多传统太阳能电池, 包括 Si, CdTe 和 Cu(In, Ga)Se₂ 等, 在光照后的光伏性能呈现出缓慢的增加或下降趋势. 然而, 钙钛矿光电转换效率在短时间内却经历显著的波动^[42]. 因此, 深入理解光浸泡效应的机理对优化与提升钙钛矿太阳能电池的性能至关重要.

有机-无机杂化钙钛矿的光浸泡效应的来源是复杂的, 并且是由多种因素共同作用所引起的, 包含离子迁移、电荷俘获、界面电荷积累和极化分子等. Tsai 等^[51] 研究发现钙钛矿电池的光浸泡效应与持续光照引起的晶格均匀膨胀密切相关(图 8(b)), 这种膨胀作用能够有效地释放局域晶格的张力, 降低界面处的能量垒, 从而达到光提升伏器件的光电转换效率. Wu 等^[52] 基于无机钙钛矿 $\text{CsPb}(\text{I}_{0.8}\text{Br}_{0.2})_3$ 探究了晶格膨胀的起源, 揭示了与热膨胀的相关性, 并通过与温度相关的检测方法论证了光照有

助于激发卤离子的迁移, 实现卤空穴缺陷的钝化. 此外, 伴随着温度的升高, 达到稳态 PL 的时间明显缩短(图 8(c)). Cai 等^[53] 基于 CsPbI_3 材料发现光浸泡后效率的增强, 归因于缺陷密度的降低(如图 8(d)).

光浸泡现象不仅有望改善钙钛矿电池转换效率, 同时也可能会通过光化学反应或内置电场辅助离子迁移, 诱导光电性能发生衰退. Nie 等^[54] 通过电容测量和时间分辨光致发光光谱技术发现, 钙钛矿电池光伏性能的衰退主要表现为是光电流的缓慢下降, 这一现象的本质在于光照作用引发了在能隙内形成亚稳定的深能级缺陷态. 有趣的是, 他们将电池放置在黑暗环境中不到 1 min, 观察到光电流或光电转换效率快速地恢复至初始状态(见图 8(e)). Vasilev 等^[55] 基于多种实验手段分别对有/无掺杂 Cl 离子的 CsFAPbI_3 钙钛矿进行了持续性的光照测试, 图 8(f) 展示了缺陷能级的演变过程, 并比较了缺陷对两类体系的光伏性能与长期稳定性的影响. 实验表明, Cl 离子的掺入能够有效地提升钙钛矿电池材料的光稳定性, 并抑制深能级的反位缺陷和间隙缺陷.

然而, 实验中光浸泡效应现象背后的物理起源上尚不清楚. Nan 等^[56] 采用第一性原理方法, 研究两种代表性缺陷 (V_I 和 V_{Pb}) 的光致结构驰豫、逆转过程及其相关的能垒(图 8(g)), 为光电流的快速退化和缓慢自愈的时间尺度、以及两个过程的竞争跟温度的关联性提供了更为合理的解释. 他们同时预测在其他卤化铅钙钛矿中也能够观察到这种自愈现象, 并且恢复的时间尺度可能更快. 就钙钛矿太阳能电池展现出显著、可逆和双向的光浸泡效应问题, 我们基于三种典型的缺陷如 I_{Pb} , I_I 和 V_I , 发现这些缺陷均具有两类独特的缺陷状态: 长载流子寿命的浅能级缺陷和短载流子寿命的深能级缺陷. 这一独特的物理属性与材料本体的离子迁移有紧密的联系, 在外界光的作用下, 可实现两种缺陷构型的相互转化. 因平衡条件下的主导缺陷构型(长或短载流子寿命)依赖于材料的生长条件. 为此, 以缺陷的光化学、离子迁移和载流子动力学之间的关系, 建立了钙钛矿中双向光浸泡效应的缺陷理论, 如图 8(h) 所示. 此外, 依据这一缺陷理论, 我们提出了潜在的策略来弱化光浸泡效应: 1) 提升晶体的生长质量; 2) 最小化同一缺陷的不同缺陷构型; 3) 增强缺陷构型间转换的活化能, 以实现高性能和长期稳定的钙钛矿电池商业化^[42,57].

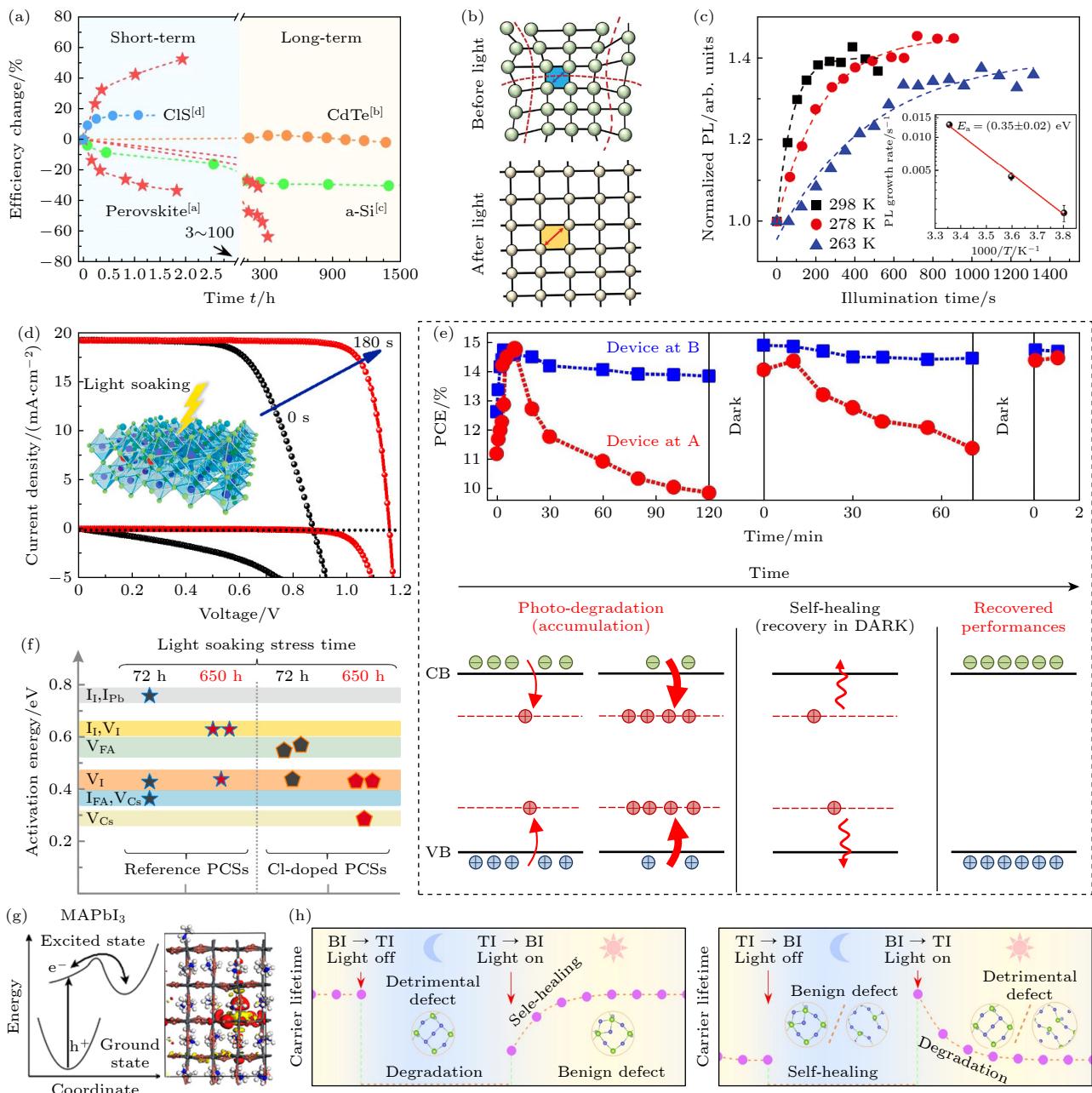


图 8 (a) 传统太阳能电池与钙钛矿在光照下光电性能随时间的变化^[42]; (b) 光照前(局域畸变)和光照后(晶格膨胀)晶体结构变化的示意图^[51]; (c) 在 298, 278 和 263 K 温度下光照时长对器件性能的影响^[52]; (d) CsPbI₃ 钙钛矿电池在 AM 1.5G 模拟日照下浸泡 0 和 180 s 后的光伏性能^[53]; (e) 在恒定的 1 个太阳照射下和在黑暗中放置后器件性能随时间的演变, 以及基于能带结构绘制光电流降解和自愈机制的示意图, 包括光降解和积累、黑暗中自愈以及自愈后光照的状态^[54]; (f) 测量参考(星形)与掺 Cl(六边形)的钙钛矿在光浸泡 72 和 650 h 后缺陷活化能的变化^[55]; (g) MAPbI₃ 的电子基态和最低激发态势能面示意图, 对于激子的电荷密度, 其中电子和空穴分别用红色和黄色表示^[56]; (h) 两种光浸泡效应: 夜间退化白天恢复和白天退化夜间恢复^[42]

Fig. 8. (a) Change of photoelectric performance of traditional solar cells and perovskite under light over time^[42]. (b) Schematic diagram of crystal structure changes before (local distortion) and after (lattice expansion) light^[51]. (c) Influence of illumination time on device performance at 298, 278 and 263 K^[52]. (d) Photovoltaic performance of the CsPbI₃ perovskite cells for 0 and 180 s light soaking, measured under the AM 1.5G simulated sun light^[53]. (e) Evolution of device performance over time under constant 1-sun illumination and after resting the device in dark. Schematic figure of photocurrent degradation and self-healing mechanisms based on the band structures, including photo-degradation and accumulation, during recovery in dark and under illumination after self-healing^[54]. (f) The change of defect activation energy of reference (start) and Cl-doped (hexagonal) perovskite after light soaking for 72 h and 650 h is measured^[55]. (g) Sketch of the potential energy surfaces in the electronic ground state and lowest excited state for MAPbI₃. For the exciton charge density, electrons and holes are shown in red and yellow respectively^[56]. (h) Two kinds of light soaking effects: degradation during the night and recovery during the day, degradation during the day and recovery during the night^[42].

5.7 缺陷诱导钙钛矿相变与降解

虽然钙钛矿电池材料具有优异的光电性能, 但其长期运行的稳定性在实际应用中并不令人满意。一方面, 钙钛矿结构属于离子晶体, 这种软晶格容易使其发生相变。基于原子尺度的理论模拟, 我们首次探究了无机钙钛矿 $\gamma\text{-CsPbI}_3$ 的相转变过程, 发现 $\gamma\text{-CsPbI}_3$ 并不是直接转为非钙钛矿 δ 相, 而是需要经历多重相转换环节才能实现相结构的转变^[58]。另一方面, 运用溶液制备方法生产钙钛矿,

不可避免地引起各种缺陷的产生, 通常这些缺陷很大程度上会受到外界多种因素(温度、光照和氧气等)以及固有缺陷的问题, 加剧了钙钛矿的相变和降解过程。

Ma 等^[59]研究了 CsPbCl_3 中两种不同 V_{Cl} 浓度对相变的影响。研究结果显示, 在室温下高浓度缺陷促进了晶格应力的释放, 导致准立方相的形成。相反, 低浓度缺陷的体系呈现出正交性与立方相彼此共存的现象(图 9(a))。通过分子动力学模拟发现在高缺陷体系中, 随着温度的降低大量远离缺

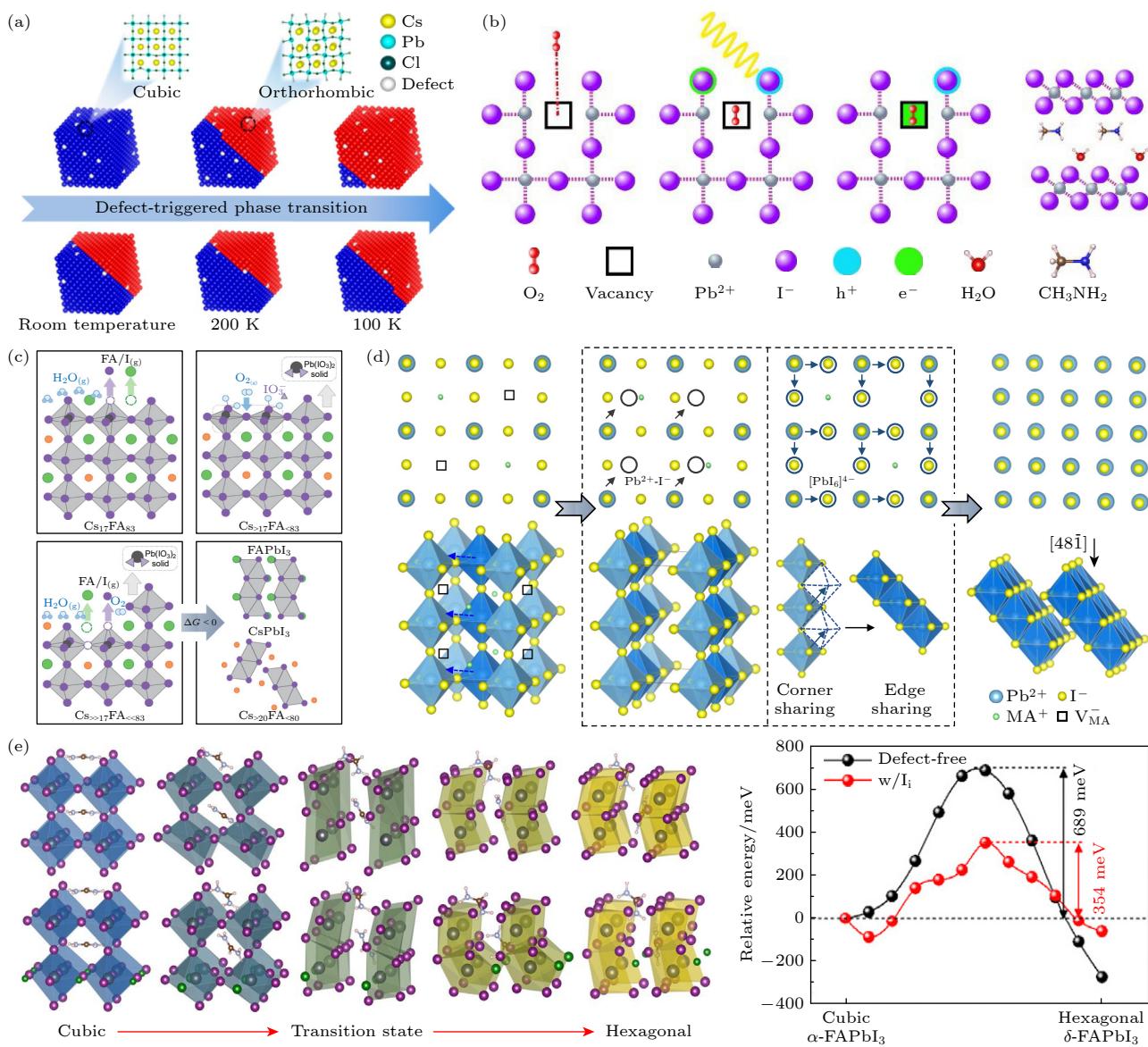


图 9 (a) 温度和 V_{Cl} 浓度对 CsPbCl_3 钙钛矿相变过程的影响^[59]; (b) 氧气分子诱导钙钛矿 MAPbI_3 光降解^[60]; (c) CsFAPbI_3 暴露于水/空气中钙钛矿的相变与降解过程^[61]; (d) 钙钛矿中间相结构 ($\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$) 的相分解途径^[62]; (e) 有/无 I_i 缺陷时 FAPbI_3 结构的演化及其能量分布(从立方相到六方相)^[63]

Fig. 9. (a) Effects of temperature and V_{Cl} concentration on the phase transformation of CsPbCl_3 perovskite^[59]; (b) photo-degradation of perovskite MAPbI_3 induced by oxygen^[60]; (c) the phase transition and degradation process of CsFAPbI_3 exposed to water/air^[61]; (d) the phase decomposition pathway of intermediate phase structure ($\text{MA}_{0.5}\text{PbI}_3$)^[62]; (e) structural evolution and energy profiles of FAPbI_3 phase transition with/without I_i defects (from cubic phase to hexagonal phase)^[63].

陷处的 Pb-Cl-Pb 键角发生了严重的结构畸变, 从而导致晶格快速收缩, 加剧了钙钛矿从立方相向正交相的转变过程。然而, 对于低缺陷体系, 由于键角扭转程度的减弱, 因此减缓了相转变的速率。Aristdou 等^[60]通过实验与理论相结合, 对氧气诱导的 MAPbI₃ 降解展开了研究, 发现氧气分子能够在薄膜中快速扩散, 同时在光诱导和 V_I 缺陷的辅助作用下, 并促使氧分子向超氧离子转变, 加剧阳离子 MA⁺发生去质子化过程, 导致钙钛矿分解为 PbI₂、水、甲胺和碘, 如图 9(b) 所示。同时, 他们提出了采用碘化物实施薄膜钝化, 可实现有效地降低超氧离子的形成, 从而达到增强器件稳定性效果。此外, Hidalgo 等^[61]研究了水和氧两者因素的协同作用导致杂化 CsFAPbI₃ 相变和降解, 揭示了钙钛矿相结构退化过程中关键性的环节(图 9(c)), 主要包括: 1) 水分子溶解表面 FAI, 产生富 PbI₂ 的局域表面; 2) 氧分子吸附并氧化表面, 形成碘酸铅物质; 3) 碘酸铅与表面分离, 产生 PbI₂ 空位复合缺陷; 4) 有机阳离子 FA⁺的损失, 造成钙钛矿的热力学不稳定, 从而诱发钙钛矿的相变和降解。

近期, Chen 等^[62]利用低剂量的电子计数摄像和球差校正透射电镜技术, 研究了 MAPbI₃ 材料在原子尺度下相变结构的演化过程。他们发现钙钛矿的分解路径主要包括两个步骤: 1) 阳离子 MA⁺空位的形成。根据密度泛函理论计算和连续的阴极荧光光谱数据表征, 材料内部首先形成大量的 MA⁺空穴缺陷, 并展现出局域有序空位的中间相结构(MA_{0.5}PbI₃), 能隙逐渐增大; 2) Pb²⁺ 和 I⁻ 离子扩散引发钙钛矿中间相结构坍塌, 促使其分解为 PbI₂, 如图 9(d) 所示。

除空位缺陷之外, 常见的 I_i 缺陷也能加剧卤化铅钙钛矿的降解。Tan 等^[63]通过一系列的实验和理论分析, 揭示了 I_i 的引入大幅度降低了杂化钙钛矿 FAPbI₃ 从立方相(α 相)到六方相(δ 相)的转变能垒(0.69 eV 降到 0.35 eV), 意味着加快了 FAPbI₃ 钙钛矿相的降解。相变能垒的降低, 可能归因于在相变过程中 I_i 直接参与了化学键的断裂和重组, 如图 9(c) 所示。同时, 他们通过实验证实了有效地避免 I_i 的产生和钝化 V_I, 可以实现提升钙钛矿薄膜的热力学稳定性。

6 总结和展望

本文在传统刚性模型的基础上, 对目前杂化钙

钛矿电池材料中的缺陷进行了总结, 包含传统缺陷和非常规性的缺陷构型及性质、复合型缺陷、缺陷迁移、载流子动力学以及缺陷对结构稳定性的影响等方面。研究表明, 低缺陷形成能的浅能级缺陷是材料合成中的主导型缺陷, 也是钙钛矿能够实现高光电转换效率的关键因素。此外, 因材料的固有离子特性, 缺陷在特定的条件下可发生缺陷重构, 从而影响着原本的缺陷性质和载流子动力学行为。同时, 基于缺陷的迁移能垒可知, 卤素阴离子与 A 位阳离子的扩散能力可能对钙钛矿电池的效率和稳定性产生重要影响, 特别是为卤素离子的强迁移性。为了有效地解决上述问题, 研究者已经提出了多种改善钙钛矿太阳能电池的效率和稳定性的策略。

虽然目前钙钛矿材料的本征缺陷构型及其性质的研究已相当完善, 但针对缺陷对光伏性能和材料稳定性的影响, 从量化的角度来揭示它们的关联性仍存在着理解性的不足之处。鉴于钙钛矿材料的离子型晶体结构, 未来研究者可以从以下几个方面进行深入的研究与探讨: 1) 探索稳定的缺陷构型, 如通过室温下 MD 模拟来评估传统刚性模型缺陷的稳定性, 以阐明缺陷对材料光伏性能的关键影响; 2) 通过优化材料的生长环境来调控钙钛矿的光伏性能, 如基于材料的前驱组分, 实现对主导缺陷类型、缺陷浓度以及激发态载流子寿命的优化; 3) 量化主导型缺陷对钙钛矿材料相变和降解过程的影响, 以更好地理解缺陷对材料稳定性的贡献, 同时关注外界因素如光照、温度和氧气等与结构稳定性的作用; 4) 通过理论和实验相结合的方式, 深入挖掘缺陷形成、缺陷重构和缺陷迁移等过程中的物理机制, 以更加全面地了解缺陷与材料性质之间的关联性。以上的研究将有助于更深层地理解钙钛矿材料的缺陷与器件性能和稳定性之间的关系, 并为钙钛矿电池的发展提供有效的推动。

参考文献

- [1] Yin W J, Yan Y, Wei S H 2014 *J. Phys. Chem. Lett.* **5** 3625
- [2] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Adv. Mater.* **26** 4653
- [3] Yin W J, Shi T, Yan Y 2014 *Appl. Phys. Lett.* **104** 063903
- [4] Zhang X, Turiansky M E, Van de Walle C G 2020 *J. Phys. Chem. C* **124** 6022
- [5] Dong Q, Fang Y, Shao Y, Mulligan P, Qiu J, Cao L, Huang J 2015 *Science* **347** 967
- [6] Wang Z, Gan J, Liu X, Shi H, Wei Q, Zeng Q, Qiao L, Zheng Y 2020 *J. Power Sources* **454** 227913
- [7] Turedi B, Lintangpradipo M N, Sandberg O J, Yazmaciyan

- A, Matt G J, Alsalloum A Y, Almasabi K, Sakhatskyi K, Yakunin S, Zheng X, Naphade R, Nematulloev S, Yeddu V, Baran D, Armin A, Saidaminov M I, Kovalenko M V, Mohammed O F, Bakr O M 2022 *Adv. Mater.* **34** e2202390
- [8] Zhang F, Yang B, Mao X, Yang R, Jiang L, Li Y, Xiong J, Yang Y, He R, Deng W, Han K 2017 *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9** 14827
- [9] NPEL Best Research-Cell Efficiency Chart (<https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html>)
- [10] Wolff C M, Caprioglio P, Stolterfoht M, Neher D 2019 *Adv. Mater.* **31** 1902762
- [11] Saidaminov M I, Kim J, Jain A, Quintero-Bermudez R, Tan H, Long G, Tan F, Johnston A, Zhao Y, Voznyy O, Sargent E H 2018 *Nat. Energy* **3** 648
- [12] Huang J, Yuan Y, Shao Y, Yan Y 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17042
- [13] Rühle S 2016 *Sol. Energy* **130** 139
- [14] Shockley W, Read W T 1952 *Phys. Rev.* **87** 835
- [15] Hall R N 1952 *Phys. Rev.* **87** 387
- [16] Chu W, Zheng Q, Prezhdo O V, Zhao J, Saidi W A 2020 *Sci. Adv.* **6** eaaw7453
- [17] Goldschmidt V M 1926 *Naturwissenschaften* **14** 477
- [18] Yin W J, Yang J H, Kang J, Yan Y, Wei S H 2015 *J. Mater. Chem. A* **3** 8926
- [19] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M J 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [20] Huang H, Bodnarchuk M I, Kershaw S V, Kovalenko M V, Rogach A L 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 2071
- [21] Xiao Z, Yan Y 2017 *Adv. Energy Mater.* **7** 1701136
- [22] Xue J, Wang R, Yang Y 2020 *Nat. Rev. Mater.* **5** 809
- [23] Wei S H 2004 *Comput. Mater. Sci.* **30** 337
- [24] Ming W, Yang D, Li T, Zhang L, Du M H 2018 *Adv. Sci.* **5** 1700662
- [25] Buin A, Pietsch P, Xu J, Voznyy O, Ip A H, Comin R, Sargent E H 2014 *Nano Lett.* **14** 6281
- [26] Akimov A V, Prezhdo O V 2013 *J. Chem. Theory Comput.* **9** 4959
- [27] Akimov A V, Prezhdo O V 2014 *J. Chem. Theory Comput.* **10** 789
- [28] Zheng Q, Chu W, Zhao C, Zhang L, Guo H, Wang Y, Jiang X, Zhao J 2019 *Wires Comput. Mol. Sci.* **9** e1411
- [29] Meng S, Kaxiras E 2008 *J. Chem. Phys.* **129** 054110
- [30] Lian C, Hu S Q, Guan M X, Meng S 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 154104
- [31] Madjet M E A, Akimov A V, El-Mellouhi F, Berdiyorov G R, Ashhab S, Tabeta N, Kaisac S 2016 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 5219
- [32] Li J, Zhu H F, Zhang Y Y, Yuan Z K, Chen S, Gong X G 2017 *Phys. Rev. B* **96** 104103
- [33] Shi L, Xu K, Wang L W 2015 *Phys. Rev. B* **91** 205315
- [34] Ni Z, Bao C, Liu Y, Jiang Q, Wu W Q, Chen S, Dai X, Chen B, Hartweg B, Yu Z, Holman Z, Huang J S 2020 *Science* **367** 1352
- [35] Yin W J, Shi T, Yan Y 2015 *J. Phys. Chem. C* **119** 5253
- [36] Wang Q, Shao Y, Xie H, Lyu L, Liu X, Gao Y, Huang J 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 163508
- [37] Agiorgousis M L, Sun Y Y, Zeng H, Zhang S 2014 *J. Am. Chem. Soc.* **136** 14570
- [38] Wang J, Li W, Yin W J 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906115
- [39] Meggiolaro D, De Angelis F 2018 *ACS Energy Lett.* **3** 2206
- [40] Zhang X, Shen J X, Turiansky M E, Van de Walle C G 2021 *Nat. Mater.* **20** 971
- [41] Kang J 2020 *Phys. Rev. Mater.* **4** 085405
- [42] Wang J, Duan X, Yin W J 2021 *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 9328
- [43] Buin A, Comin R, Xu J, Ip A H, Sargent E H 2015 *Chem. Mater.* **27** 4405
- [44] Eames C, Frost J M, Barnes P R, O'Regan B C, Walsh A, Islam M S 2015 *Nat. Commun.* **6** 7497
- [45] Haruyama J, Sodeyama K, Han L, Tateyama Y 2015 *J. Am. Chem. Soc.* **137** 10048
- [46] Azpiroz J M, Mosconi E, Bisquert J, De Angelis F 2015 *Energy Environ. Sci.* **8** 2118
- [47] Zhang X, Turiansky M E, Shen J X, Van de Walle C G 2020 *Phys. Rev. B* **101** 140101
- [48] Li W, Liu J, Bai F Q, Zhang H X, Prezhdo O V 2017 *ACS Energy Lett.* **2** 1270
- [49] He J, Fang W H, Long R 2019 *Chem. Sci.* **10** 10079
- [50] Tong C J, Li L, Liu L M, Prezhdo O V 2020 *J. Am. Chem. Soc.* **142** 3060
- [51] Tsai H, Asadpour R, Blancon J C, Stoumpos C C, Durand O, Strzalka J W, Chen B, Verduzco R, Ajayan P M, Tretiak S 2018 *Science* **360** 67
- [52] Wu X, Ma J, Qin M, Guo X, Li Y, Qin Z, Xu J, Lu X 2021 *Adv. Funct. Mater.* **31** 2101287
- [53] Cai B, Yang X, Yu Z, Liang Y, Shan Y, Hagfeldt A, Sun L 2020 *J. Power Sources* **472** 228506
- [54] Nie W, Blancon J C, Neukirch A J, Appavoo K, Tsai H, Chhowalla M, Alam M A, Sfeir M Y, Katan C, Even J, Tretiak S, Crochet J J, Gupta G, Mohite A D 2016 *Nat. Commun.* **7** 11574
- [55] Vasilev A A, Saranin D S, Gostishchev P A, Didenko S I, Polyakov A Y, Di Carlo A 2022 *Opt. Mater. : X* **16** 100218
- [56] Nan G, Zhang X, Lu G 2019 *J. Phys. Chem. Lett.* **10** 7774
- [57] Wang J, Yin W J 2023 *Metal-Halide Perovskite Semiconductors: From Physical Properties to Opto-electronic Devices and X-ray Sensors* (Springer) pp239–263
- [58] Chen G Y, Guo Z D, Gong X G, Yin W J 2022 *Chem* **8** 3120
- [59] Ma J P, Yin J, Chen Y M, Zhao Q, Zhou Y, Li H, Kuroiwa Y, Moriyoshi C, Li Z Y, Bakr O M, Mohammed O F, Sun H T 2019 *ACS Mater. Lett.* **1** 185
- [60] Aristidou N, Eames C, Sanchez-Molina I, Bu X, Kosco J, Islam M S, Haque S A 2017 *Nat. Commun.* **8** 15218
- [61] Hidalgo J, Kaiser W, An Y, Li P, Oh Z, Castro-Méndez A F, LaFollette D K, Kim S, Lai B, Breternitz J, Schoor S, Perini C A R, Mosconi E, Angelis F D, Correa-Baena J P 2023 *J. Am. Chem. Soc.* **145** 24549
- [62] Chen S, Wu C, Han B, Liu Z, Mi Z, Hao W, Zhao J, Wang X, Zhang Q, Liu K, Qi J, Cao J, Feng J, Yu D, Li J, Gao P 2021 *Nat. Commun.* **12** 5516
- [63] Tan S, Yavuz I, Weber M H, Huang T, Chen C H, Wang R, Wang H C, Ko J H, Nuryyeva S, Xue J, Zhao Y, Wei K H, Lee J W, Yang Y 2020 *Joule* **4** 2426

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Influence of defect in perovskite solar cell materials on device performance and stability^{*}Wang Jing¹⁾ Gao Shan¹⁾ Duan Xiang-Mei^{1)†} Yin Wan-Jian^{2)‡}1) (*School of Physical Science and Technology, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)2) (*College of Energy, Soochow Institute for Energy and Materials InnovationS(SIEMIS), Soochow University, Suzhou 215006, China*)

(Received 10 October 2023; revised manuscript received 11 December 2023)

Abstract

Perovskite solar cell material becomes one of the most attractive light absorbing materials in the photovoltaic field due to its unique photoelectric characteristics, especially the rapid improvement of photoelectric conversion efficiency in the initial short period of time. However, in recent years, the growth of conversion efficiency has entered a slow stage, posing a challenge for subsequent development. In addition, the long-time stability of material has become a key barrier to widespread commercial applications. The emergence of these problems is closely related to the inevitable defects in the material in preparation process, because defect is usually regarded as one of the key factors hindering the improvement of photovoltaic performance and material stability. Therefore, a comprehensive understanding of the inherent defects of material is essential to improve cell efficiency and maintain long-time structural stability. In this paper, the effects of defects in perovskite material on photovoltaic performance and stability are discussed in many aspects, including the traditional rigid defects, unconventional defects, complex defects, and ion migration. Second, this work also delves into how defects affect carrier lifetime and highlights their role in determining the overall cell performance. Such insights are very important in designing effective strategies to mitigate the adverse effects of defects on material performance and stability. Finally, we discuss the complex relationship between defects and structural stability, and recognize that the defects are a key factor affecting the long-term robustness of perovskite solar cells. The understanding of the mechanism behind the focus problems will help researchers achieve new ideas to improve the efficiency and durability of perovskite solar cell technology. Overall, this review not only provides the current state of knowledge on defects in perovskite materials, but also illustrates further research directions. By revealing the complex interplay between defects, photovoltaic performance and structural stability, researchers can find a way to break through the current limitations and realize the potential value of perovskite solar cell technology in the commercial applications. This work aims to spark an in-depth discussion of this issue and further explore and innovate in this promising field.

Keywords: perovskite solar cells, defects, non-radiative recombination, stability

PACS: 31.15.es, 63.20.dk, 72.20.Jv, 78.56.-a

DOI: [10.7498/aps.73.20231631](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231631)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12204256, 12147121) and the Ningbo Yongjiang Talent Programme, China.

† Corresponding author. E-mail: duanxiangmei@nbu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: wjyin@suda.edu.cn

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的掺杂效应*

李永恺¹⁾²⁾³⁾ 刘锦锦¹⁾³⁾ 张鑫¹⁾³⁾⁴⁾ 朱鹏¹⁾³⁾ 杨柳¹⁾³⁾
张钰琪¹⁾³⁾⁴⁾ 吴黄宇¹⁾³⁾ 王秩伟¹⁾²⁾³⁾†

1) (北京理工大学物理学院, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

2) (北京理工大学长三角研究院, 嘉兴 314019)

3) (北京理工大学物理学院, 纳米光子学与超精密光电系统北京市重点实验室, 北京 100081)

4) (中国科学院物理研究所, 北京凝聚态物理国家研究中心, 北京 100190)

(2023 年 12 月 12 日收到; 2024 年 1 月 18 日收到修改稿)

Kagome 材料为研究电子关联效应、拓扑物态、非常规超导电性和几何阻挫等新奇物理现象提供了良好的平台。最近, Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 在凝聚态物理领域引起了广泛关注和研究, 国内外多个课题组通过化学掺杂对其物性进行有效调控, 为进一步理解和认识该体系材料提供了巨大帮助。本文综述了 AV_3Sb_5 掺杂研究的最新进展, 对这一快速发展材料体系的掺杂效应进行了总结, 以促进 Kagome 超导体 AV_3Sb_5 的进一步探索和研究。具体地说, 回顾了 CsV_3Sb_5 中 Nb, Ta, Ti 和 Sn 的原子掺杂, 以及 Cs, O 等元素表面掺杂对材料量子效应和电子能带结构的影响, 讨论了掺杂对物性调控的物理机制。为进一步理解和研究该材料体系的电荷密度波、时间反演对称性破缺、超导电性等丰富量子效应提供相关基础。

关键词: Kagome 晶格, 元素掺杂, 超导电性, 电荷密度波

PACS: 74.25.Dw, 74.62.Dh, 74.20.Pq, 73.43.Nq

DOI: [10.7498/aps.73.20231954](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231954)

1 引言

晶体的电子行为是由其能带结构决定的, 而晶体中原子的排列顺序则可以控制能带结构, 因此, 晶格模型的构建对凝聚态物理学中揭示新的物理效应起着至关重要的作用。Kagome 晶格是一种由对顶的三角格子组成的特殊晶格, 如果将 honeycomb 结构次近邻的每个边的中心点连接起来就变成 Kagome 结构^[1]。Kagome 三角格点上的自旋阻挫系统, 使其成为量子自旋液体最有希望的候选材料之一^[2-12]。同时, 在仅考虑最近邻原子之间的

电子相互作用时, Kagome 晶格材料同时具有平带、狄拉克点、范霍夫奇点等能带结构, 是研究电子关联效应、能带拓扑及它们之间相互作用的重要平台。

2019 年, Ortiz 等^[13]合成了 Kagome 超导体 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$), 在凝聚态物理领域引起广泛的研究热情。 AV_3Sb_5 晶体空间群为 $p6/mmm$, 其中 K/Rb/Cs 组成的原子层嵌入 V-Sb 原子层。在 V-Sb 平面上, V 原子形成 Kagome 晶格, 如图 1(a), (b) 所示, 是这个材料具有许多有趣物理特性的根源。 AV_3Sb_5 是被发现的第一个准二维 Kagome 超导材料体系, 3 种材料低温均处于超导态, 其中

* 国家自然科学基金(批准号: 92065109)、国家重点研发计划(批准号: 2020YFA0308800, 2022YFA1403401)和北京市基金委重点项目专项(批准号: Z210006)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: zhiweiwang@bit.edu.cn

CsV_3Sb_5 的超导转变温度 T_c 最高, 约为 2.5 K, 如图 2(a) 所示 [14]. 在 CsV_3Sb_5 超导转变温度以下, 核磁共振测量观测到奈特位移的下降, 自旋晶格弛豫率测量显示 Hebel-Slichter 共振峰出现在 T_c 以下, 如图 2(b), (c) 所示, 表现出典型的常规 s-波超导体的特征 [15], 这与角分辨光电子能谱 (angle resolved photoemission spectroscopy, ARPES) 和扫描隧道显微镜 (scanning tunneling microscope, STM) 测得的电子以电声耦合机制配对的结论一致 [16,17]. 尽管 AV_3Sb_5 是 s-波超导体, 利用 STM, 在

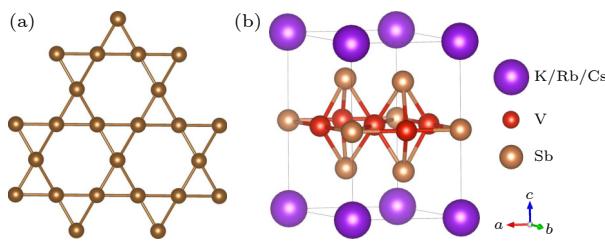


图 1 (a) Kagome 晶格结构示意图; (b) AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) 晶格结构示意图, V 原子构成 Kagome 层

Fig. 1. (a) Schematic diagram of the Kagome lattice structure; (b) Lattice structure of the AV_3Sb_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$), vanadium atoms constitute the Kagome lattice.

CsV_3Sb_5 的涡旋核中已经解析出与 $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{NbSe}_2$ 异质结中的零能峰相似的态, 理论上可能出现 Majorana 零模 [18]. 通过 STM 还观测到了该体系存在配对密度波 (pair density wave, PDW) 态, 即无磁场的情况下库珀对动量不为零的情况 [19], 这与之前在铜基和铁基高温超导体中观察到配对密度波存在的证据相似 [20,21].

Kagome 晶格材料具有丰富的能带特征, 图 3(a), (b) 分别是 CsV_3Sb_5 密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 计算和 ARPES 测量的电子能带结构 [13,14,16,22–29], 显示有多个能带穿过费米能级 (Fermi level, E_F). 在 Γ 点周围, 有一个类似抛物线的电子口袋, 起源于平面内 $\text{Sb}-\text{p}_z$ 轨道. 布里渊区 (Brillouin zone, BZ) 边界附近的能带主要归属于 V_d 轨道, 并在 M 点周围构建两个靠近 E_F 的范霍夫奇点, 它们对 AV_3Sb_5 中观察到的对称性破缺起着重要作用. KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 三种材料分别在 78 K, 103 K 和 94 K 发生电荷密度波 (charge density wave, CDW) 相变 [13,14,30,31]. STM 测量表明 CDW 转变使得电荷分布不再具有原来晶格的平移对称性, 而是形成 2×2 超晶格

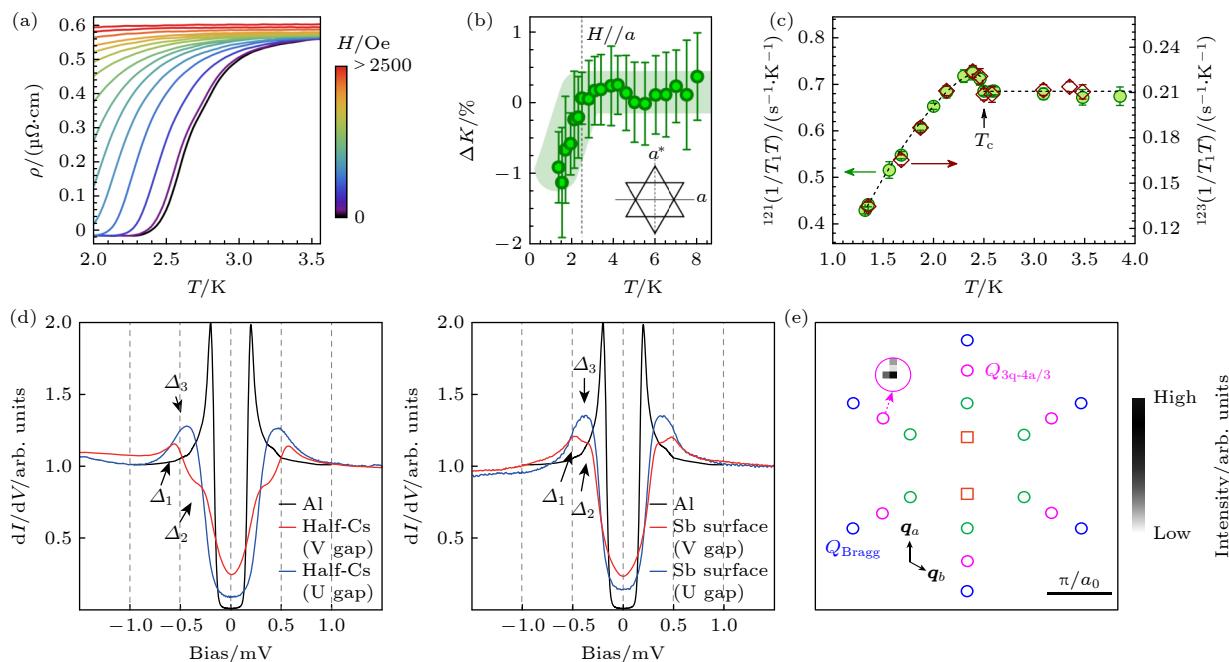


图 2 (a) 低温不同磁场下 CsV_3Sb_5 电阻率的温度依赖关系 [14]; (b) 磁场平行于 a 轴时, CsV_3Sb_5 奈特位移的温度依赖关系 [15]; (c) 低温下自旋晶格弛豫率的 Hebel-Slichter 共振峰 [15]; (d) 在 CsV_3Sb_5 的 Cs 表面 (左图) 和 Sb 表面 (右图) 观察到的两种超导能隙谱 [17]; (e) CsV_3Sb_5 的 STM 原子形貌的傅里叶变换, 粉色圈中 $Q_{4/3a}$ 处的峰对应 PDW 相 [19].

Fig. 2. (a) Temperature-dependent resistivity at low temperature for CsV_3Sb_5 under various magnetic fields [14]; (b) temperature dependence of the Knight shift for CsV_3Sb_5 [15]; (c) Hebel-Slichter resonance peak of the spin lattice relaxation rate at low temperature [15]; (d) two kinds of superconducting gap spectra observed on the half-Cs surface (left image) and half-Sb surface (right image) for CsV_3Sb_5 [17]; (e) Fourier transformation of atomically resolved STM topography for CsV_3Sb_5 , the pink cycle at $Q_{4/3a}$ shows the PDW phase [19].

结构,且具有手性特征^[32,33],如图3(c)所示;角分辨光电子能谱结果表明CDW带隙由V原子在M点处范霍夫奇点附近的衍生能带主导^[25],此外,中子散射等实验结果表明电声耦合也在CDW的形成过程中起着重要作用^[34]。零场缪子自旋弛豫(muon spin relaxation, μSR)研究发现了CDW相具有时间反演对称性破缺的证据^[35],同时电输运测量探测到巨大的反常霍尔效应(anomalous Hall effect, AHE),并且发现这种AHE与CDW发生在同温

度下^[36,37]。图3(d)表明本征Berry曲率和杂质诱导的偏斜散射共同导致该体系的巨大AHE产生^[37],然而,在测量仪器分辨率的极限下,中子散射、核磁共振和μSR实验已经排除了材料具有长程磁序的可能^[13,35,38,39]。AHE与CDW同时发生的一种可能解释是体系中存在手性磁通相,如图3(e)所示,但实验上并没有观测到相关证据^[40–42]。除了与CDW态相关的平移对称性破缺和时间反演对称性破缺外,CsV₃Sb₅会在35—50 K转变为电子向

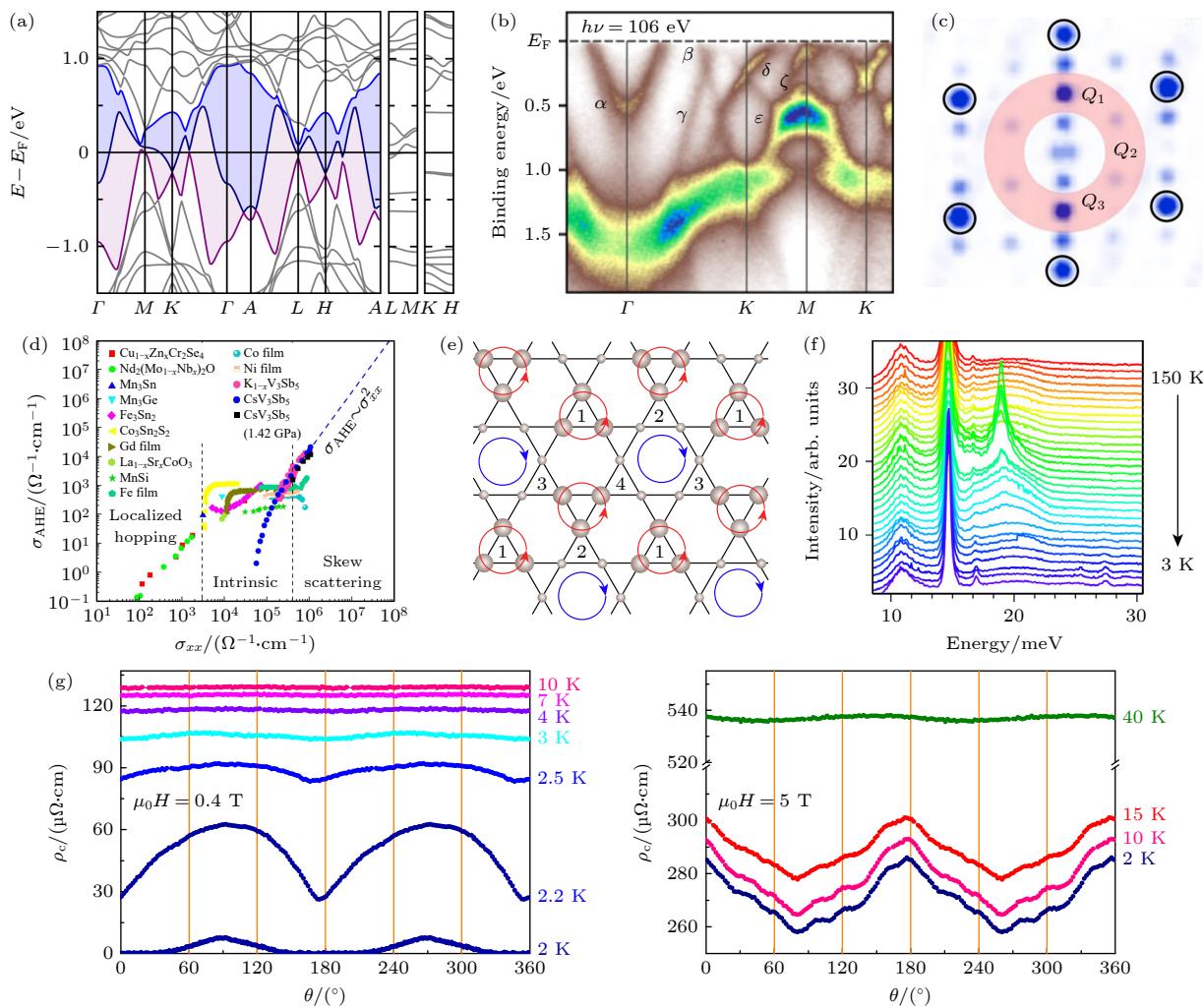


图3 (a) DFT计算的CsV₃Sb₅能带结构^[14]; (b) ARPES观察到的沿 ΓKM 方向的电子能带结构^[26]; (c) Sb表面形貌图的傅里叶变换,显示 2×2 电荷序(红色阴影区域)和 1×4 电荷序^[33]; (d) 覆盖从局域跃迁机制到偏斜散射机制的 σ_{AHE} 与 σ_{xx} 关系图,包含多种材料与CsV₃Sb₅和K_{1-x}V₃Sb₅的对比^[37]; (e) 手性磁通相的局域轨道磁矩分布及电荷分布^[40]; (f) KV₃Sb₅的拉曼光谱,低温条件下在25.4 meV和27.5 meV时观察到两种新的声子模式^[45]; (g) 外加0.4 T和5 T磁场时,不同温度下c轴方向的电阻率随测量角度的依赖关系^[43]

Fig. 3. (a) Band structure of CsV₃Sb₅ calculated by DFT^[14]; (b) ARPES intensity as a function of wave vector and binding energy measured along the ΓKM ^[26]; (c) Fourier transform of an Sb topographic image, showing 2×2 charge order vector peaks (red shaded area), and 1×4 vector peaks along Q_1 direction^[33]; (d) plot of σ_{AHE} versus σ_{xx} for a variety of materials compared with CsV₃Sb₅ and K_{1-x}V₃Sb₅ spanning various regimes from the localized hopping regime to the skew scattering regime^[37]; (e) local orbital magnetic moment distribution and charge distribution of chiral flux phase^[40]; (f) Raman spectroscopy for KV₃Sb₅; two new phonon modes at 25.4 and 27.5 meV are observed below 30 K^[45]; (g) angular dependent c-axis resistivity measured at different temperatures under magnetic fields of 0.4 and 5 T^[43].

列相^[43–45], 如图3(g)所示。这会进一步破坏电子结构原有的面内六重(或三重)对称性, 仅保留二重旋转对称性。

为了更深入地研究 AV_3Sb_5 体系所蕴藏的新奇物理的物理本质, 近期国内外研究者通过化学掺杂对该体系进行了调控, 例如用Ti, Nb, Ta, Cr等原子代替V原子, 或者用Sn原子代替Sb原子等。通过化学掺杂不但成功调控母体的费米能级和电子能带结构, 便于进一步研究体系中各种量子态的相互关联, 推动对该体系材料的认识。本文根据掺杂位置的不同, 综述Kagome超导 AV_3Sb_5 体系掺杂效应研究的最新进展。

2 V位掺杂效应

V原子构成的Kagome结构很大程度上主导

了 AV_3Sb_5 的物理性质, 在布里渊区(BZ)边界附近的能带主要由V的d轨道贡献。特别值得注意的是, 在M点周围的两个靠近 E_F 的范霍夫奇点, 它们对 AV_3Sb_5 的对称性破缺起着重要作用。因此, 对V原子的掺杂容易调控 AV_3Sb_5 的物理性质, 对揭示此体系本征物理有更大帮助。

用与V同主族元素Nb和Ta对 CsV_3Sb_5 进行掺杂, 得到的单晶材料 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$ 和 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ta}_x)_3\text{Sb}_5$ ^[46–48]掺杂极限分别为7%和14%。如图4(a), (b)所示, 与母体相比, Nb掺杂抑制体系CDW并且增强超导电性, 表明CDW和超导之间存在竞争关系。同时随着掺杂浓度提高, 反常霍尔效应也随之减弱, 这表明CDW和反常霍尔效应密切相关, 如图4(c)所示^[46]。第一性原理计算和ARPES的测量结果很好地解释了CDW和超导之

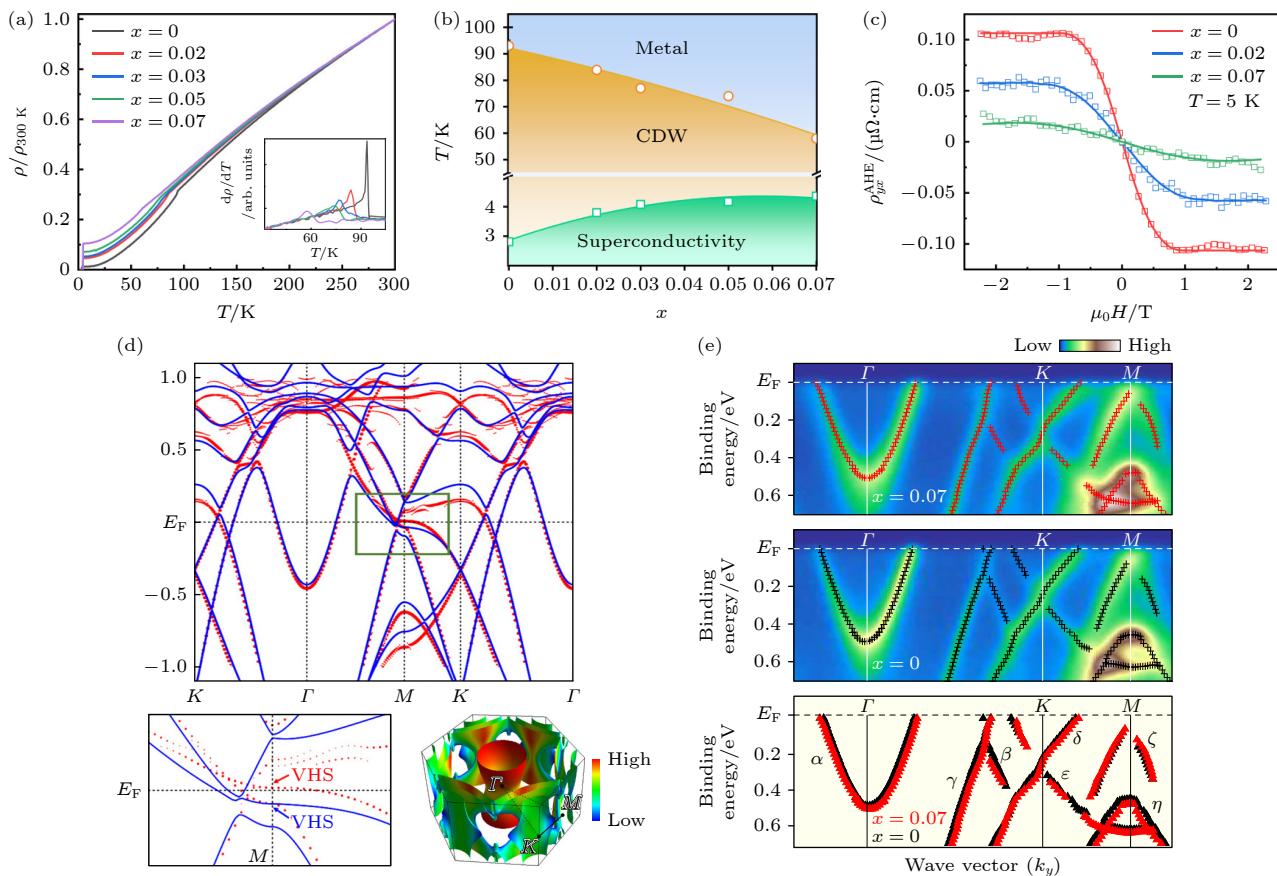


图4 (a) 从1.8 K到300 K, $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$ 的面内电阻率的温度依赖关系^[46]; (b) $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$ 的相图, 表明了CDW和超导之间的竞争关系^[46]; (c) 温度为5 K时, 去除线性正常霍尔背底后提取的反常霍尔电阻率^[46]; (d) 第一性原理计算得到的 CsV_3Sb_5 和 $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$ 的电子能带结构; (e) 上图和中图分别为 CsV_3Sb_5 和 $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$ 沿 ΓKM 方向切割的ARPES强度图, 下图为拟合点的对比图^[49]

Fig. 4. (a) Temperature dependence of in-plane resistivity measured from 300 to 1.8 K for $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$ ^[46]; (b) phase diagram of $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Nb}_x)_3\text{Sb}_5$, which illustrates the competition between CDW and superconductivity^[46]; (c) extracted ρ_{yx}^{AHE} taken by subtracting the local linear ordinary Hall background at 5 K^[46]; (d) the electronic structure of CsV_3Sb_5 and $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$ obtained through first principle calculation^[46]; (e) the upper and middle figures show the ARPES intensity maps of CsV_3Sb_5 and $\text{Cs}(\text{V}_{0.93}\text{Nb}_{0.07})_3\text{Sb}_5$, while the lower figure shows a comparison of fitting points^[49].

间的竞争关系: 随着 Nb 掺杂, 范霍夫奇点从费米能级以下移动到费米能级以上, 同时使得 M 点附近的电子态减少, 由于 M 点附近的费米面嵌套是引起 CDW 的重要因素, 因此掺杂抑制了 CDW; Nb 掺杂会导致 Γ 点处的电子口袋变大, 同时掺杂可能使得费米面附近的电子态密度 (density of state, DOS) 增大, 导致了超导电性的增强 [46,49]. 与 Nb 掺杂类似, Ta 掺杂也会抑制 CDW 并且增强超导, 如图 5(a), (c). 不同的是, 在 Ta 高掺杂浓度 (掺杂浓度大于等于 10%) 的样品中 CDW 可以完全被抑制, 而且最高超导转变温度比 Nb 掺杂样品更高. 研究发现 AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) 的 CDW 是三维的, 有报道称在 KV_3Sb_5 中观测到了 $2 \times 2 \times 2$ 的 CDW 态, 而在 CsV_3Sb_5 观测到了 $2 \times 2 \times 2$ 和 $2 \times 2 \times 4$ 两种 [29,32,45,50], 这种不同可能是沿 c 轴的扰动影响了晶格结构引起的. 如图 5(d), (e) 所示, X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 实验表明, CDW 周期也会随着 Nb 和 Ta 的掺杂而改

变: 少量的 Ta 或者 Nb 掺杂便会抑制周期为 $2 \times 2 \times 4$ 的 CDW 转变, 周期 $2 \times 2 \times 2$ 的 CDW 会逐渐退变为二维 [51].

对超导材料微观机理的阐述是超导研究的重要方面, 为了阐明 AV_3Sb_5 的超导电性及其与其他量子态之间的合作或竞争关系, 一个关键但尚缺乏共识的问题则是确定超导能隙对称性. Zhong 等 [47] 利用超高分辨率低温 ARPES 测试了 $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ 和 $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ 的超导能隙, 结果表明该体系存在无节点、各向同性, 且和轨道无关的超导能隙, 如图 6(a)–(c) 所示. 同时, 能隙结构可以通过 Nb 和 Ta 的掺杂来调节. 此外, 在 Ta 掺杂样品的超导态观测到时间反演对称性破缺的迹象 [47], 如图 6(d), (e), 而母相 CsV_3Sb_5 中仅在 CDW 相时观测到了时间反演对称性破缺的现象 [35], 表明 Ta 掺杂样品的超导态和母相的超导态有所不同.

除了 Nb 和 Ta 的同族掺杂, 同周期元素 Ti 掺杂 CsV_3Sb_5 的相关研究也在近期被报道, 掺杂极

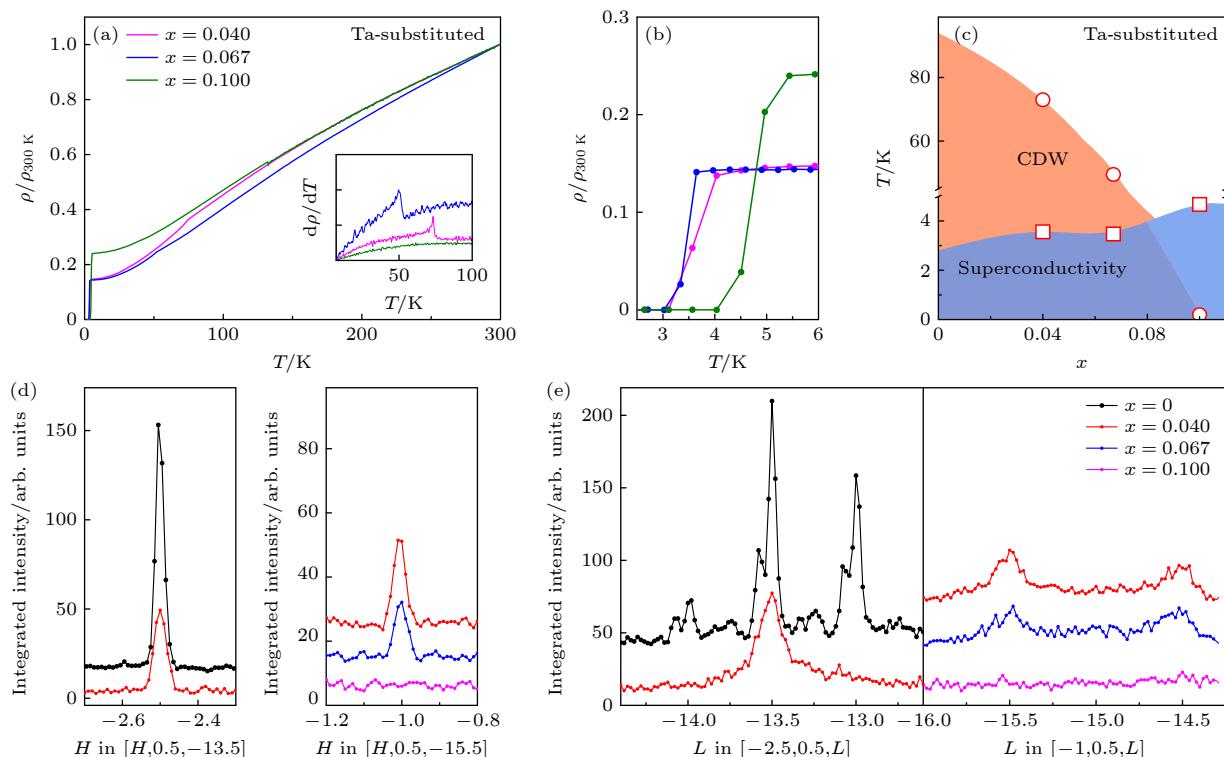


图 5 (a) 在 $1.8\text{--}300\text{ K}$ 范围内测得的 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 面内电阻率的温度依赖关系, 插图显示了 CDW 转变温度; (b) 超导转变温度附近 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的 $\rho(T)$ 曲线放大图; (c) $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的相图; (d), (e) 不同掺杂浓度 $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ 的 X 射线散射强度, 其中 (d) 为 H -切割 (左图沿 $[-2.5, 0.5, -13.5]$, 右图沿 $[-1, 0.5, -15.5]$), (e) 为 L -切割 (左图沿 $[-2.5, 0.5, L]$, 右图沿 $[-1, 0.5, L]$)^[51]

Fig. 5. (a) Temperature dependence of in-plane resistivity measured from 1.8 K to 300 K for $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$, where the inset shows $d\rho/dT$ as a function of temperature near the CDW transition. (b) Zoomed-in views of the $\rho(T)$ curves near the superconducting transition temperatures for $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$. (c) Schematic phase diagrams of $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ ^[48]. (d), (e) X-ray scattering intensity of $Cs(V_{1-x}Ta_x)_3Sb_5$ with different doping concentrations: the (d) H -cut (left image along $[-2.5, 0.5, -13.5]$, right image along $[-1, 0.5, -15.5]$) and (e) L -cut (left image along $[-2.5, 0.5, L]$, right image along $[-1, 0.5, L]$)^[51].

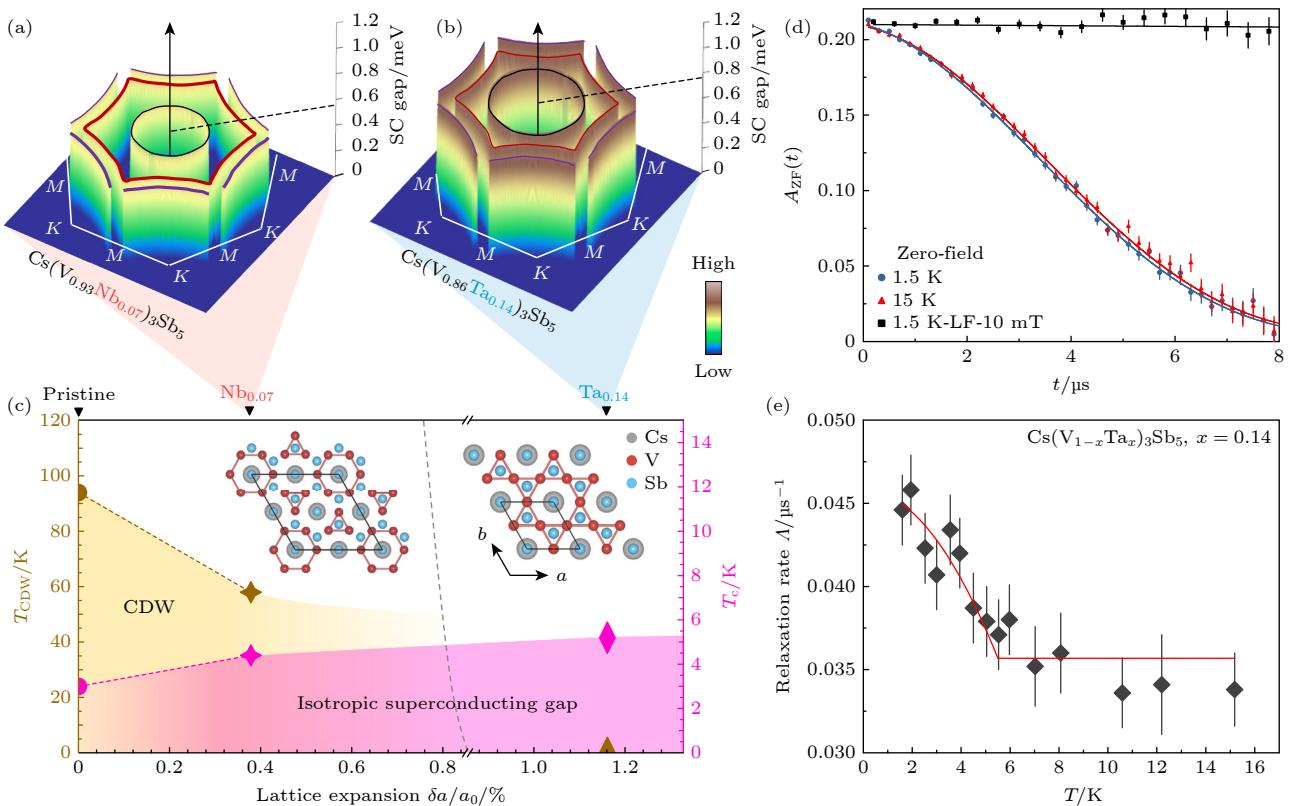


图 6 (a), (b) $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ 和 $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ 样品超导能隙的动量依赖关系示意图; (c) T_{CDW} , T_c 与晶格膨胀率的依赖关系的相图, 晶格膨胀率是由于化学替代引起的; (d) T_c 以下和以上 $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ 的零场 μ SR 时间谱; (e) 零场 μ 子自旋弛豫率在 T_c 附近的温度依赖关系; 表明在 CDW 被完全抑制时, $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ 的超导电性具有时间反演对称性破缺的特性^[47]

Fig. 6. (a), (b) Schematic momentum dependence of the SC gap magnitude of the $Cs(V_{0.93}Nb_{0.07})_3Sb_5$ and $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ samples, respectively; (c) schematic phase diagram in which T_{CDW} and T_c are plotted as function of the lattice expansion due to the chemical substitutions; (d) zero-Field (ZF) μ SR time spectra for $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ below and above T_c ; (e) temperature dependence of the zero-field muon spin relaxation rate in the temperature range across T_c , which indicates that time-reversal symmetry breaking in the superconducting state of the $Cs(V_{0.86}Ta_{0.14})_3Sb_5$ sample with CDW fully suppressed^[47].

限约为 10%^[52,53]. 通过电输运测试, 发现 Ti 掺杂成功在体系中引入了空穴, 并显著抑制了体系的 CDW 转变. 进一步利用 ARPES 和第一性原理计算, 研究者们揭示了 Ti 掺杂抑制 CDW 的独特机制. 与之前 Nb 掺杂改变能带结构的机制不同, Ti 掺杂更多地是通过引入空穴来降低化学势, 从而使费米能级降到范霍夫奇点以下, 导致范霍夫奇点周围的能带填充电子被抽空, 最终成功抑制了 CDW 的形成, 如图 7(c) 所示. 关于 Ti 掺杂对超导电性的影响, 不同课题组的研究结果有所差异. Liu 等^[52]发现随着 Ti 掺杂浓度的提高, 超导转变温度 T_c 先升高再降低, 在 5% 掺杂时达到最大值, T_c 随 Ti 掺杂量出现类似于山峰的形状, 如图 7(e) 所示; 而中国科学院物理研究所高鸿钧课题组^[53]发现超导转变温度先降低再升高, 在掺杂 5% 时最低, 类似于山谷的形状, 如图 7(d) 所示. 前者认为低浓度的 Ti 掺杂能够提高超导转变温度, 主要是因为抑制

了 CDW 转变, 进而促进了超导电性; 而高浓度的 Ti 掺杂则是因为引入的空穴导致费米面下移, 使得 Γ 点周围的电子口袋变小, 改变了提供超导配对的 DOS, 证据是发现 Sb 电子口袋在 Γ 点的有效质量 m^* 与超导转变温度 T_c 存在密切关联^[52]. 而后者则认为 Ti 的掺杂 CsV_3Sb_5 时会产生两种超导态, 导致超导转变温度降低后再升高, 并且通过 STM 的 dI/dV 谱测试发现两种超导带隙分别呈现 V 形和 U 形^[53], 如图 7(f) 所示. 两者的结果不同, 或许是单晶样品的差异导致的, 之前报道称碱金属的含量对样品特性有显著影响^[13].

V 位掺杂还包括近期 Cr 和 Mo 对 CsV_3Sb_5 电子掺杂的报道^[48,54]. 在 $Cs(V_{1-x}Cr_x)_3Sb_5$ 样品中, 与空穴掺杂不同, M 点处的范霍夫奇点会在费米能级以下移动, 这导致 Cr 掺杂抑制体系的 CDW 比其他元素掺杂慢^[46–48,52–54]. 值得注意的是, Cr 元素的掺杂不仅抑制 CDW 的形成, 还抑制超导态的形

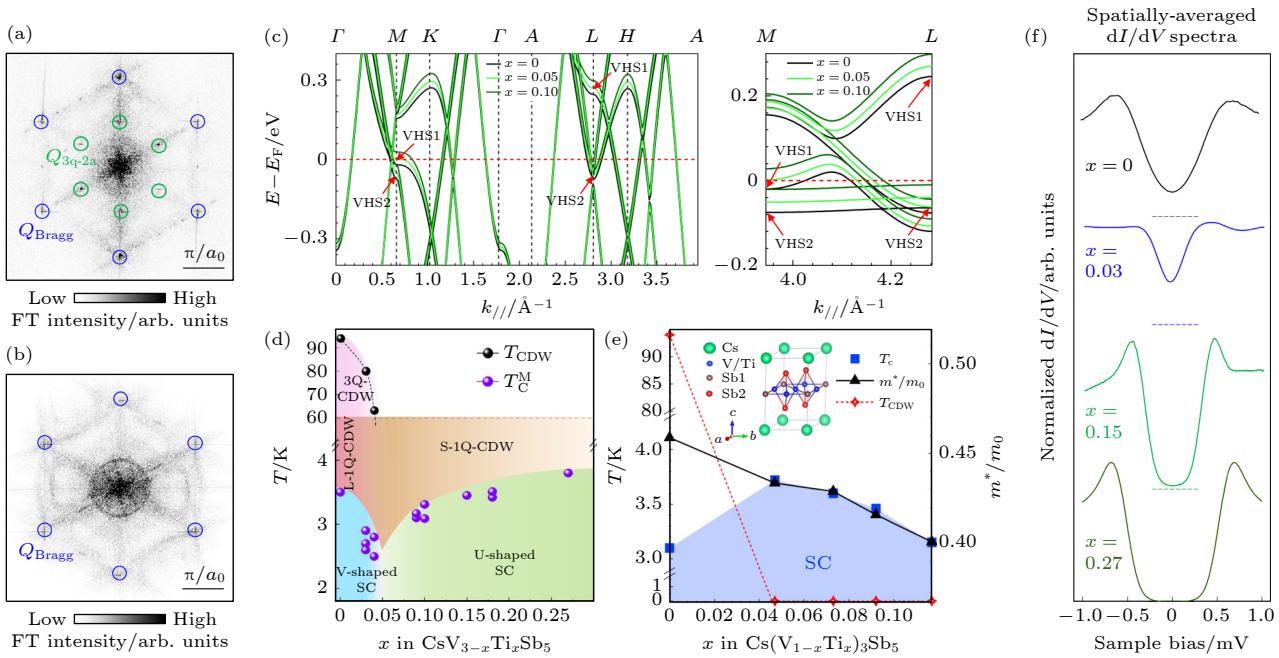


图 7 (a), (b) $\text{Cs}(\text{V}_{0.987}\text{Ti}_{0.013})_3\text{Sb}_5$ 和 $\text{Cs}(\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_3\text{Sb}_5$ 样品 Sb 表面电子态的傅里叶变换, 前者存在 2×2 的 CDW 态, 后者 CDW 态消失^[53]; (c) 第一性原理计算得到的 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ 能带结构^[53]; (d), (e) 两课题组得到的 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ 的相图^[52,53]; (f) 在 CsV_3Sb_5 (黑色曲线) 和 $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$ ($x = 0.03, 0.04, 0.15$ 和 0.27 分别对应于蓝色、绿色和深绿色曲线) 样品的 Sb 表面上获得的空间平均 dI/dV 谱, 随着 Ti 掺杂从 V 形变为 U 形^[53]

Fig. 7. (a), (b) Fourier transform was performed on the Sb surface electronic states of $\text{Cs}(\text{V}_{0.987}\text{Ti}_{0.013})_3\text{Sb}_5$ and $\text{Cs}(\text{V}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})_3\text{Sb}_5$, the former shows the presence of 2×2 CDW states and the latter disappearing^[53]; (c) the bands of $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ by first-principles calculations^[53]; (d), (e) phase diagrams of $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x)_3\text{Sb}_5$ for two research groups^[52,53]; (f) spatially-averaged dI/dV spectra obtained on the Sb surfaces of the CsV_3Sb_5 (black curve) and $\text{CsV}_{3-x}\text{Ti}_x\text{Sb}_5$ samples ($x = 0.03, 0.04, 0.15$ and 0.27 , corresponding to blue, green, and dark green curves, respectively), showing a transition from V-shape to U-shape symmetry through Ti substitution^[53].

成, 如图 8(a), (b) 所示. 此外, Cr 还引入磁性破坏库珀对的形成, 表现出对超导的抑制作用^[54]. Mo 元素与 V 元素不同族也不同周期, 掺杂效应更为复杂, 表现为促进 CDW 形成并破坏超导态^[48], 如图 8(c) 所示, 具体物理机制有待进一步研究.

3 Sb 位掺杂效应

CsV_3Sb_5 中 Sb 位原子掺杂报道的并不多, 目前只有 Sn 和 As 掺杂的报道, 掺杂极限分别是 20% 和 2.3%^[55-59]. 与 V 原子不同, Sb 原子有两种不同的占位, 一种与 V 原子 Kagome 晶格共面, 另一种是位于 Kagome 面和碱金属原子之间. 如图 9(b), (c) 插图所示. 第一性原理计算表明, 用 Sn 原子对两种不同占位的 Sb 进行掺杂的效果是不同的, 第 1 种占位的掺杂使得 CsV_3Sb_5 的整体电子结构在很大程度上被保留下来, 能带被刚性位移; 而第 2 种则对能带结构改变较大, 计算显示第 1 种掺杂方式能量更低^[56]. 如图 9(a) 所示, 磁学测量表明 Sn 原子的掺杂会逐渐抑制 CDW 的形成^[56], 这一点与

Nb, Ta 对 V 位的掺杂类似, 少量的 Sn 掺杂便会完全抑制 $2\times 2\times 4$ 的 CDW 序, 而在体 CDW 消失的情况下, 表面准一维的 CDW 仍然存在, 如图 9(d)–(f) 所示, Wilson 等^[55] 的研究进一步表明体 CDW 的产生与范霍夫奇点和费米面相对位置密切相关.

图 10(a) 显示 Sn 掺杂 CsV_3Sb_5 样品超导电性随着 Sn 的含量表现出双穹顶现象, 其中一个与 CDW 态共存, 另一个在 CDW 态被抑制后出现^[56], 而 Sn 掺杂 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 则表现出单个 SC 穹顶, 且 CDW 被快速抑制, 表明 KV_3Sb_5 和 RbV_3Sb_5 中 CDW 的起源与 CsV_3Sb_5 有所差异^[55,58]. Sn 掺杂 CsV_3Sb_5 超导双穹顶与高压测的现象较为相似^[60-67], 如图 10(b)–(d) 所示. 但机制有所不同, 低掺杂 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{1-x}\text{Sn}_x)_5$ 超导转变温度 T_c 的升高可能与 CDW 的抑制有关, 而 T_c 进一步降低则由于空穴掺杂导致 Γ 点处的电子口袋变小; 而第 2 个穹顶与两个范霍夫奇点与费米能级相对位置变化密切相关^[68], 如图 10(e), (f) 所示. 根据理论计算,

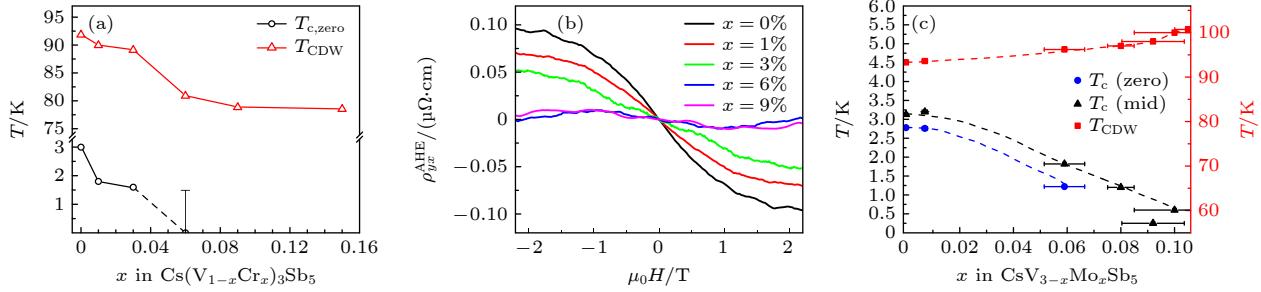


图 8 (a) $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ 的电子掺杂相图^[54]; (b) 通过减去 5 K 的线性霍尔背底提取 $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ ($x = 0$ 到 $x = 0.09$) 样品的反常霍尔电阻率^[54]; (c) $\text{CsV}_{3-x}\text{Mo}_x\text{Sb}_5$ 的相图^[48]

Fig. 8. (a) Electron doping phase diagram $\text{Cs}(\text{V}_{1-x}\text{Cr}_x)_3\text{Sb}_5$ ^[54]; (b) the extracted anomalous Hall resistivity by subtracting the local linear ordinary Hall background at 5 K for chromium doping content from $x = 0$ to $x = 0.09$ ^[54]; (c) the electron doping phase diagram $\text{CsV}_{3-x}\text{Mo}_x\text{Sb}_5$ ^[48].

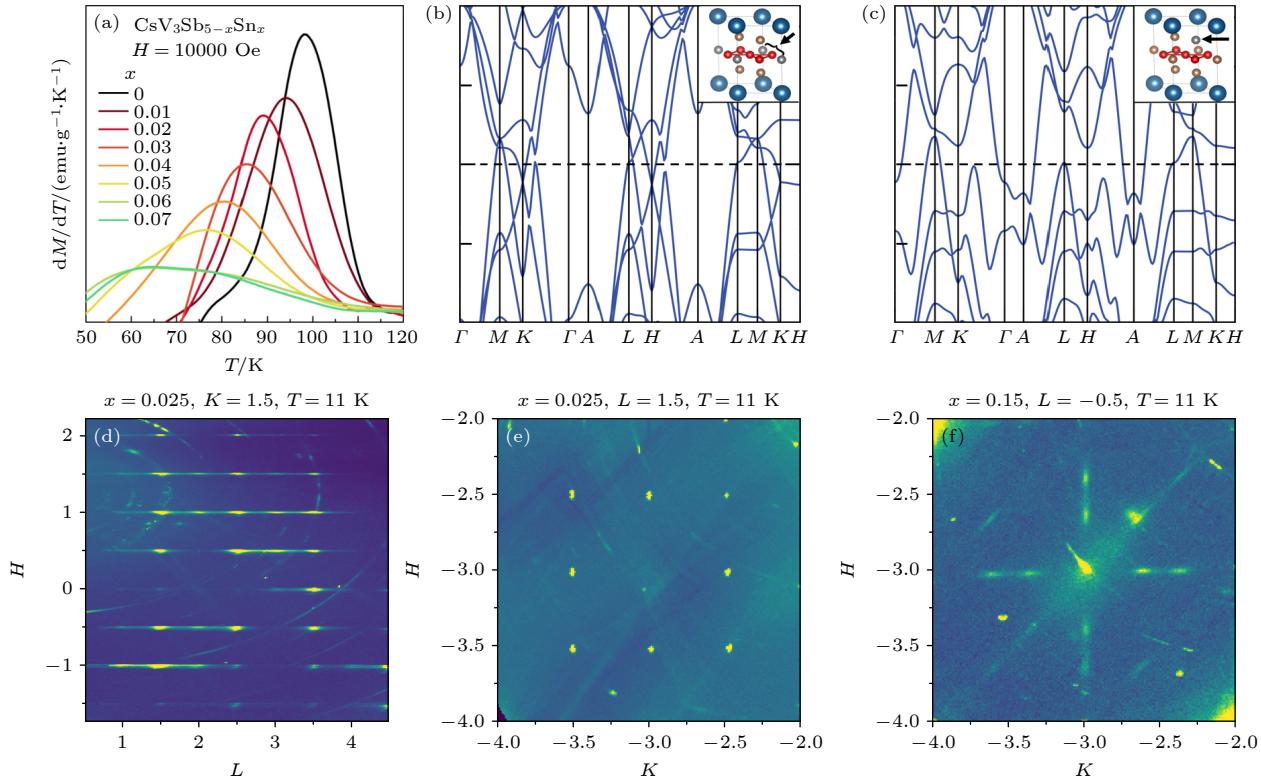


图 9 (a) $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.06$) 的 dM/dT 随温度依赖曲线, CDW 转变温度随着 Sn 掺杂降低, 高浓度 Sn 掺杂样品 CDW 转变消失^[56]; (b) $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ 的能带结构, 其中一个位于 Kagome 平面内的 Sb 原子被 Sn 取代^[56]; (c) $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ 的能带结构, 其中一个位于 Kagome 平面外的 Sb 原子被 Sn 取代^[56]; (d)–(f) 在 $T = 11$ K 时 $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ 样品的 X 射线散射强度图, 其中 (d) 和 (e) 分别是 $x = 0.025$ 样品 ($H, K, 1.5$) 和 ($H, 1.5, L$) 平面的 X 射线散射强度图, (f) $x = 0.15$ 样品 ($H, K, -0.5$) 平面的 X 射线散射强度图^[55]

Fig. 9. (a) $dM/dT-T$ for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ ($x \leq 0.06$), show a decrease in CDW transition temperature, and this transition disappears for higher Sn concentration^[56]; (b) calculation of the band structure of $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ where one Sn has been substituted within the Kagome layer^[56]; (c) calculation of the band structure of $\text{CsV}_3\text{Sb}_4\text{Sn}$ where one Sn has been substituted at a Sb site outside of the Kagome layer^[56]; (d)–(f) X-ray scattering intensities for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ samples at 11 K, in which (d) and (e) are the X-ray scattering intensities in $(H, K, 1.5)$ -plane and $(H, 1.5, L)$ -plane, respectively, for the $x = 0.025$ sample, while (f) is the X-ray scattering intensities in the $(H, K, -0.5)$ -plane for the $x = 0.15$ sample^[55].

最高掺杂浓度时, 范霍夫奇点从费米能级以下 0.072 eV 移动到费米能级以上 0.083 eV, 使得范霍夫奇点处的电子被抽空, 这是该体系 CDW 被抑制的重要因素.

As 掺杂 CsV_3Sb_5 会导致样品的 c 轴变小, 相当于施加了化学压力. 相比于母相, 单晶 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$ 的 CDW 转变温度从 94 K 降低到 83 K, 超导转变温度从 2.5 K 提高到 3.6 K, 基本上等同

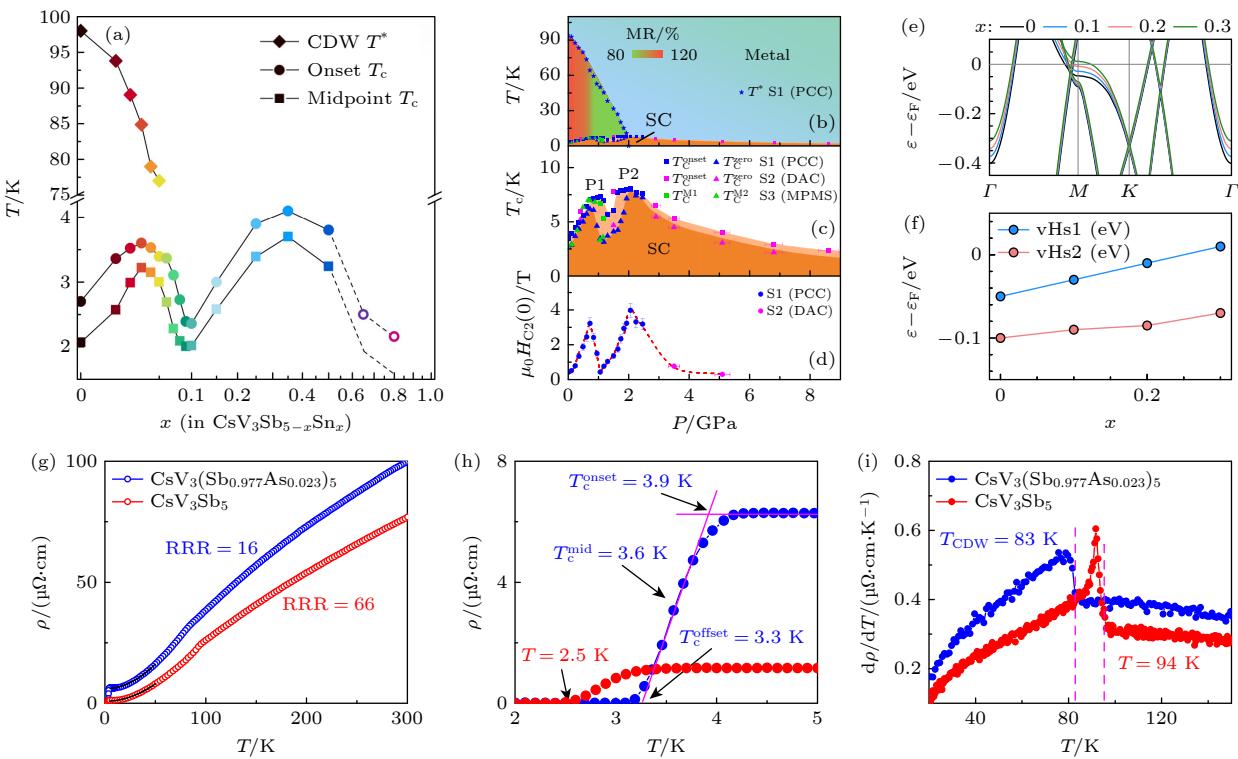


图 10 (a) $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ 的空穴掺杂相图 [56]; (b) 高压下 CsV_3Sb_5 的相图 [63]; (c) CsV_3Sb_5 样品超导转变温度的压强依赖关系 [63]; (d) $T = 0 \text{ K}$ 时上临界场的压强依赖性 [63]; (e) 能带结构随空穴掺杂的演变和 (f) 两个范霍夫奇点相对于费米能级的位置 [68]; (g) CsV_3Sb_5 和 $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$ 电阻率的温度依赖性; (h) 超导转变温度附近的放大图; (i) 在 CDW 转变温度附近的电阻率的导数 [59].

Fig. 10. (a) Hole-doping phase diagram for $\text{CsV}_3\text{Sb}_{5-x}\text{Sn}_x$ [56]; (b) phase diagram of CsV_3Sb_5 under high pressure [63]; (c) pressure dependence of superconducting transition temperature for CsV_3Sb_5 samples [63]; (d) the pressure dependence of the upper critical field at $T = 0 \text{ K}$ [63]; (e) evolution of energy band structure with hole doping and (f) the position of two van Hove singularities relative to Fermi level [68]; (g) temperature dependence of resistivity for CsV_3Sb_5 and $\text{CsV}_3(\text{Sb}_{0.977}\text{As}_{0.023})_5$; (h) amplification around the superconducting transition; (i) the derivative of resistivity around the CDW transition [59].

于 0.2 GPa 外加压力产生的影响, 如图 10(g)–(i) 所示。此外, As 掺杂材料的电阻率明显降低, 沿 c 轴的磁阻也降低了一个数量级, 这表明 As 掺杂导致无序散射的增强 [59]。与此同时, AHE 仅在 T_{CDW} 以下被观察到, 表明在 As 掺杂体系中 AHE 与 CDW 之间存在密切的关联, 这与母相中得到的结论一致 [40–42]。

4 A 位掺杂效应

含有碱金属的材料在晶体生长过程中通常很容易形成碱金属空位, 主要原因是碱金属的熔点、沸点比较低, 在晶体生长过程中容易挥发。在 AV_3Sb_5 初期的研究中已经报道存在碱金属空位的情况, 只是并未深入探讨其对物性的影响 [13]。目前, 对碱金属位置的掺杂研究主要集中于 K, Rb, Cs 这 3 种元素的互掺。图 11(a), (b) 展示了 $\text{K}_x\text{Rb}_y\text{Cs}_z\text{V}_3\text{Sb}_5$ ($x + y + z = 1$) 单晶样品中超导电性、CDW 相变温度与 3 种碱金属元素成分关系的相图, 互掺样

品中超导和 CDW 转变温度均随掺杂浓度连续变化 [69]。根据这 3 种母相的超导临界温度、CDW 转变温度, 通过线性插值方法对不同成分比例的 $\text{K}_x\text{Rb}_y\text{Cs}_z\text{V}_3\text{Sb}_5$ 单晶的超导、CDW 转变温度进行了估算, 发现线性插值得到的相变温度与实验得到的结果略有不同, 实验观察到的 T_{CDW} 要高于线性插值的结果, 而超导相变则表现为下凹趋势, 如图 11(c), (d), 这表明提高样品熵值会抑制超导, 同时增强 CDW。此外, 多晶和单晶样品在超导和 CDW 转变温度存在差异, 多晶样品中 CDW 转变温度随掺杂浓度的变化是线性的, 体现了在研究这类材料时使用多种样品类型的重要性 [69]。

5 表面掺杂效应

表面修饰是载流子掺杂的常用方法之一, 将 Cs 或 O 附着在 CsV_3Sb_5 表面可以实现电子或空穴掺杂。Nakayama 等 [70] 在 CsV_3Sb_5 材料表面进

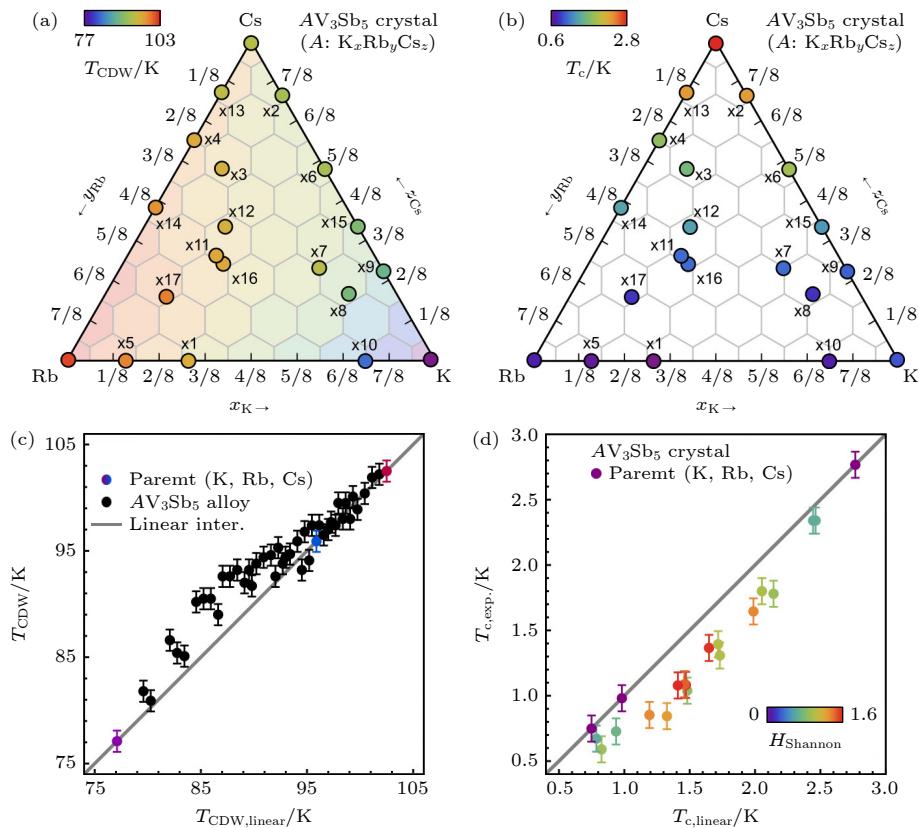


图 11 (a), (b) $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x + y + z = 1$) 样品的 (a) CDW 转变和 (b) 超导转变三元相图: 使用 $dM(T)/dT$ 数据中的峰值提取到 CDW 转变温度 T_{CDW} ; 使用电输运数据中零电阻率点提取超导转变温度 T_c . (c), (d) 将 $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x + y + z = 1$) 样品的 (c) T_{CDW} 和 (d) T_c 与 KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 和 CsV_3Sb_5 三种母体的转变温度按照掺杂比例线性插值的数据进行比较 [69]

Fig. 11. (a) CDW transition and (b) superconducting transition ternary phase diagram of $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x + y + z = 1$). The CDW transition temperature T_{CDW} data extracted using the peak in the $d(MT)/dT$ data, the superconducting transition temperature T_c data extracted using zero resistivity points from electrical transport data. The (c) T_{CDW} and (d) T_c of $K_xRb_yCs_zV_3Sb_5$ ($x + y + z = 1$) is compared with the linear interpolation of transition temperature of the parent KV_3Sb_5 , RbV_3Sb_5 , and CsV_3Sb_5 [69].

行原位 Cs 原子沉积, 实现了体系的电子掺杂, 并可以操控体系的 CDW 相变及费米能级。对比第一性原理计算结果图 12(a) 和 ARPES 实验结果的图 12(b)–(d) 可知, Cs 沉积对该材料的电子掺杂具有轨道选择性, 其中 Sb 5p_z 和 V 3d_{xz/yz} 能带的电子填充显著增大, 而 V 3d_{xy/x^2-y^2} 能带则相对稳定 [62,70]. 通过研究 CDW 能隙随温度的变化关系, 发现尽管 Cs 掺杂的样品范霍夫奇点保持在费米能级附近, 但 CDW 却被完全抑制, 这是因为 Cs 原子的掺杂可以导致范霍夫奇点处的 CDW 能隙关闭, 表明多轨道效应对 CDW 的产生起着至关重要的作用 [70].

将 CsV_3Sb_5 薄层暴露在空气中, 可实现空气中 O 元素对 CsV_3Sb_5 的空穴掺杂 [71]. 空气中的 O₂ 与样品表面的 Cs 原子结合, 使得样品中出现 Cs 空位, 进而导致空穴掺杂. 空穴掺杂主要影响 Γ 和 M 点附近的能带, 而不是刚性的能带移动. 如图 12(e) 所示, O 元素对 CsV_3Sb_5 薄层掺杂使得超导转变

温度 T_c 先上升后下降, 呈现单穹顶状. 第一性原理计算表明这种变化主要由掺杂导致的 DOS 变化决定 [71].

6 总结与展望

经过多年的研究, 研究者们对 AV_3Sb_5 所蕴含的新奇物性有了更深入的了解, 通过对该体系 CDW、PDW、超导电性、电子向列相等物性以及电子能带结构开展的详细研究, 阐明该体系材料新奇物性所蕴藏的物理本质. 化学掺杂是调控材料物性和能带结构的重要手段之一, 对 AV_3Sb_5 体系掺杂效应的研究为了解该体系新奇物性及其相互关联提供了巨大帮助. 本文总结了不同掺杂位置、掺杂元素以及掺杂手段对 AV_3Sb_5 物性的影响, 包括 V 位的 Nb, Ta, Cr, Mo 和 Ta 元素掺杂, Sb 位的 Sn 和 As 元素掺杂, A 位上的碱金属元素互掺, 以及 O 和 Cs 元素

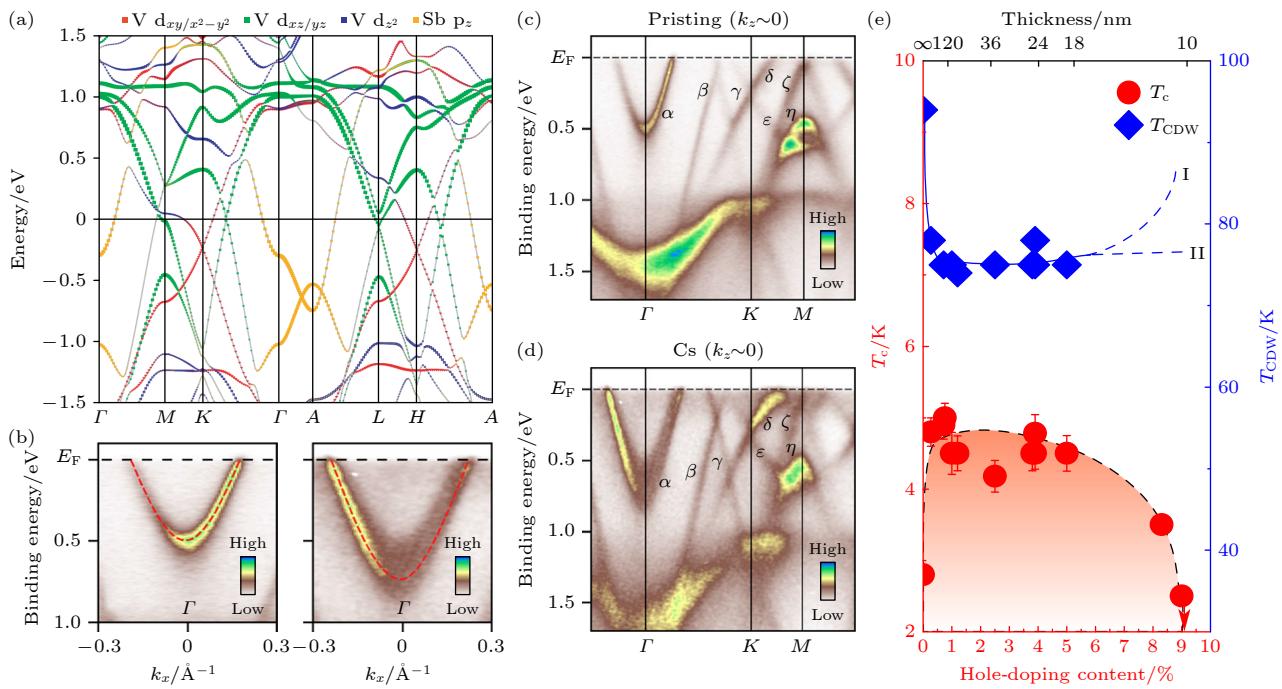


图 12 (a) CsV_3Sb_5 的能带结构, 不同颜色代表了不同轨道能带的特征; (b) 母体和 Cs 处理后样品在 Γ 点附近的 ARPES 强度的比较^[70]; (c) 在 $T = 120 \text{ K}$ 沿 ΓKM 方向测得的 ARPES 强度与波矢、结合能的依赖关系; (d) 与 (c) 相同, 但是 Cs 处理后的样品; (e) CsV_3Sb_5 随空穴掺杂含量变化的相图^[71]

Fig. 12. (a) Band structure of CsV_3Sb_5 , the orbital characters of different bands are represented by different colors; (b) comparison of the ARPES intensity around the Γ point between pristine and Cs-dosed samples^[70]; (c) ARPES intensity as a function of wave vector and binding energy, measured at $T = 120 \text{ K}$ along the ΓKM for pristine sample; (d) the same as (c), but for Cs-dosed sample; (e) phase diagram of CsV_3Sb_5 with the variation of hole-doping content^[71].

表 1 不同位置、不同元素掺杂 CsV_3Sb_5 的掺杂效应
Table 1. Doping effect of CsV_3Sb_5 by different elements on different atomic sites.

掺杂位置	掺杂元素	电荷密度波	超导	反常霍尔效应	能带结构及费米面位置变化	掺杂类型	掺杂极限/%
V	Nb	抑制	增强	抑制	Γ 点电子口袋扩张, 范霍夫奇点上移	等价掺杂	7
V	Ta	抑制	增强	抑制	Γ 点电子口袋扩张, 范霍夫奇点上移	等价掺杂	14
V	Ti	抑制	待定	抑制	费米面降低, Γ 点电子口袋减小, 范霍夫奇点上移	空穴	10
V	Mo	增强	抑制	—	—	电子	3.5
V	Cr	抑制	抑制	抑制	—	电子	25
Sb	Sn	抑制	双穹顶状	—	费米面降低, Γ 点电子口袋减小, 范霍夫奇点上移	空穴	20
Sb	As	抑制	增强	抑制	—	等价掺杂	2.3
Cs	K	抑制	抑制	—	—	等价掺杂	100
Cs	Rb	抑制	增强	—	—	等价掺杂	100
表面	Cs	抑制	—	—	费米面上升, Γ 点电子口袋扩张	电子	—
表面	O	抑制	穹顶状	—	范霍夫奇点上移, Γ 点电子口袋减小	空穴	—

的表面掺杂, 详见表 1. 简要讨论了产生这些现象的物理本质, 希望有助于进一步理解 Kagome 超导 AV_3Sb_5 体系. 与此同时, 根据掺杂对 Kagome 超导材料物性的影响, 为后续探索新型 Kagome 超导材料、提高 Kagome 超导材料的超导转变温度、以及未来 Kagome 超导材料在新型电子器件中的应用提供理论和实验指导.

参考文献

- [1] Syozi I 1951 *Prog. Theor. Phys.* **6** 306
- [2] Villain J, Bidaux R, Carton J P, et al. 1980 *Phys. France* **41** 1263
- [3] Helton J S, Matan K, Shores M P, Nytko E A, Bartlett B M, Yoshida Y, Takano Y, Suslov A, Qiu Y, Chung J H, Nocera D G, Lee Y S 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 107204
- [4] Ran Y, Hermel M, Patrick A L, Wen X G 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 117205

- [5] Jiang H C, Weng Z Y, Sheng D N 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 117203
- [6] Zhou Y, Kanoda K, Ng T K 2017 *Rev. Mod. Phys.* **89** 025003
- [7] Balents L 2010 *Nature* **464** 199
- [8] Yan S, Huse D A, White S R 2011 *Science* **332** 1173
- [9] Norman M R 2016 *Rev. Mod. Phys.* **88** 041002
- [10] Broholm C, Cava R J, Kivelson S A, Nocera D G, Norman M R, Senthil T 2020 *Science* **367** eaay0668
- [11] Depenbrock S, McCulloch I P, Schollwock U 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 067201
- [12] Liao H J, Xie Z Y, Chen J, Liu Z Y, Xie H D, Huang R Z, Normand B, Xiang T 2017 *Phys. Rev. Lett.* **118** 137202
- [13] Ortiz B R, Gomes L C, Morey J R, Winiarski M, Bordelon M, Mangum J S, Oswald I W H, Rodriguez-Rivera J A, Neilson J R, Wilson S D, Ertekin E, McQueen T M, Toberer E S 2019 *Phys. Rev. Mater.* **3** 094407
- [14] Ortiz B R, Teicher S, Hu Y, Zuo J L, Sarte P M, Schueller E C, Milinda Abeykoon A M, Krogstad M J, Rosenkranz S, Osborn R, Seshadri R, Balents L, He J F, Wilson S D 2020 *Phys. Rev. Lett.* **125** 247002
- [15] Mu C, Yin Q W, Tu Z J, Gong C S, Lei H C, Li Z, Luo J L 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 077402
- [16] Luo H L, Gao Q, Liu H X, Gu Y H, Wu D S, Yi C J, Jia J J, Wu S L, Luo X Y, Xu Y, Zhao L, Wang Q Y, Mao H Q, Liu G D, Zhu Z H, Shi Y G, Jiang K, Hu J P, Xu Z Y, Zhou X J 2022 *Nat. Commun.* **13** 273
- [17] Xu H S, Yan Y J, Yin R T, Xia W, Fang S J, Chen Z Y, Li Y J, Yang W Q, Guo Y F, Feng D L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 187004
- [18] Xu J P, Wang M X, Liu Z Y, Ge J F, Yang X J, Liu C H, Xu Z A, Guan D D, Gao C L, Qian D, Liu Y, Wang Q H, Zhang F C, Xue Q K, Jia J F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **114** 017001
- [19] Chen H, Yang H T, Hu B, Zhao Z, Yuan J, Xing Y Q, Qian G J, Huang Z H, Li G, Ye Y H, Ma S, Ni S L, Zhang H, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Lei H C, Tan H X, Zhou S, Shen C M, Dong X L, Yan B H, Wang Z Q, Gao H J 2021 *Nature* **599** 222
- [20] Hamidian M H, Edkins S D, Joo S H, Kostin A, Eisaki H, Uchida S, Lawler M J, Kim E A, Mackenzie A P, Fujita K, Lee J, Séamus Davis J C 2016 *Nature* **532** 343
- [21] Edkins S D, Kostin A, Fujita K, Mackenzie A P, Eisaki H, Uchida S, Sachdev S, Lawler M J, Kim E A, Séamus Davis J C, Hamidian M H 2019 *Science* **364** 976
- [22] Lou R, Fedorov A, Yin Q W, Kuibarov A, Tu Z J, Gong C S, Schwier E F, Büchner B, Lei H C, Borisenko S 2022 *Phys. Rev. Lett.* **128** 036402
- [23] Kang M G, Fang S A, Kim J K, Ortiz B R, Ryu S H, Kim J, Yoo J, Sangiovanni G, Di Sante D, Park B G, Jozwiak C, Bostwick A, Rotenberg E, Kaxiras E, Wilson S D, Park J H, Comin R 2022 *Nat. Phys.* **18** 301
- [24] Kato T, Li Y, Kawakami T, et al. 2022 *Commun. Mater.* **3** 30
- [25] Cho S Y, Ma H Y, Xia W, Yang Y C, Liu Z T, Huang Z, Jiang Z C, Lu X L, Liu J S, Liu Z H, Li J, Wang J H, Liu Y, Jia J F, Guo Y F, Liu J P, Shen D W 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 236401
- [26] Nakayama K, Li Y K, Kato T, Liu M, Wang Z W, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2021 *Phys. Rev. B* **104** L161112
- [27] Hu Y, Teicher S M, Ortiz B R, Luo Y, Peng S T, Huai L W, Ma J Z, Plumb N C, Wilson S D, He J F, Shi M 2022 *Sci. Bull.* **67** 495
- [28] Liu Z H, Zhao N N, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Li M, Song W H, Liu Z T, Shen D W, Huang Y B, Liu K, Lei H C, Wang S C 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041010
- [29] Ortiz B R, Teicher S M L, Kautzsch L, Sarte P M, Ratcliff N, Harter J, Ruff J P C, Seshadri R, Wilson S D 2021 *Phys. Rev. X* **11** 041030
- [30] Ortiz B R, Sarte P M, Kenney E M, Graf M J, Teicher Samuel M L, Seshadri R, Wilson S D 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 034801
- [31] Yin Q W, Tu Z J, Gong C S, Fu Y, Yan S H, Lei H C 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 037403
- [32] Jiang Y X, Yin J X, Denner M M, Shumiya N, Ortiz B R, Xu G, Guguchia Z, He J Y, Shafayat Hossain M, Liu X X, Ruff J, Kautzsch L, Zhang S T, Chang G Q, Belopolski I, Zhang Q, Cochran T A, Multer D, Litskevich M, Cheng Z J, Yang X P, Wang Z Q, Thomale R, Neupert T, Wilson S D, Hasan M Z 2021 *Nat. Mater.* **20** 1353
- [33] Wang Z W, Jiang Y X, Yin J X, Li Y K, Wang G Y, Huang H L, Shao S, Liu J J, Zhu P, Shumiya N, Hossain M S, Liu H X, Shi Y G, Duan J X, Li X, Chang G Q, Dai P C, Ye Z J, Xu G, Wang Y C, Zheng H, Jia J F, Hasan M Z, Yao Y G 2021 *Phys. Rev. B* **104** 075148
- [34] Xie Y F, Li Y K, Bourges P, Ivanov A, Ye Z J, Yin J X, Hasan M Z, Luo A Y, Yao Y G, Wang Z W, Xu G, Dai P C 2022 *Phys. Rev. B* **105** L140501
- [35] Mielke C, Das D, Yin J X, Liu H, Gupta R, Jiang Y-X, Medarde M, Wu X, Lei H C, Chang J, Dai P C, Si Q, Miao H, Thomale R, Neupert T, Shi Y, Khasanov R, Hasan M Z, Luetkens H, Guguchia Z 2022 *Nature* **602** 245
- [36] Yang S Y, Wang Y, Ortiz B R, et al. 2020 *Sci. Adv.* **6** eabb6003
- [37] Yu F H, Wu T, Wang Z Y, Lei B, Zhuo W Z, Ying J J, Chen X H 2021 *Phys. Rev. B* **104** L041103
- [38] Yu L, Wang C, Zhang Y, et al. 2021 arXiv: 2107.10714 [cond-mat.supr-con]
- [39] Kenney E M, Ortiz B R, Wang C N, Wilson S D, Graf M J 2021 *J. Phys. : Condens. Matter* **33** 235801
- [40] Feng X L, Jiang K, Wang Z, Hu J P 2021 *Sci. Bull.* **66** 1384
- [41] Feng X L, Zhang Y, Jiang K, Hu J P 2021 *Phys. Rev. B* **104** 165136
- [42] Li H Z, Wan S Y, Li H, Li Q, Gu Q Q, Yang H, Li Y K, Wang Z W, Yao Y G, Wen H H 2022 *Phys. Rev. B* **105** 045102
- [43] Xiang Y, Li Q, Li Y K, Xie W, Yang H, Wang Z W, Yao Y G, Wen H H 2021 *Nat. Commun.* **12** 6727
- [44] Ni S L, Ma S, Zhang Y H, Yuan J, Yang H T, Lu Z Y W, Wang N N, Sun J P, Zhao Z, Li D, Liu S B, Zhang H, Chen H, Jin K, Cheng J G, Yu L, Zhou F, Dong X L, Hu J P, Gao H J, Zhao Z X 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057403
- [45] Li H X, Zhang T T, Pai Y Y, Marvinney C E, Said A, Yin Q W, Gong C S, Tu Z J, Vescovo E, Nelson C S, Moore R G, Murakami S, Lei H C, Lee H N, Lawrie B J, Miao H 2021 *Phys. Rev. X* **11** 031050
- [46] Li Y K, Li Q, Fan X W, Liu J J, Feng Q, Liu M, Wang C L, Yin J X, Duan J X, Li X, Wang Z W, Wen H H, Yao Y G 2022 *Phys. Rev. B* **105** L180507
- [47] Zhong Y G, Liu J J, Wu X X, Guguchia Z, Yin J X, Mine A, Li Y K, Najafzadeh S, Das D, Mielke C, Khasanov R, Luetkens H, Suzuki T, Liu K C, Han X L, Kondo T, Hu J P, Shin S, Wang Z W, Shi X, Yao Y G, Okazaki K 2023 *Nature* **617** 488
- [48] Liu M, Han T X, Hu X R, Huon A, Lee H N, Said A, Lei H C, Ortiz B R, Wilson S D, Yin J X, Hasan M Z, Wang Z Q, Tan H X, Yan B H 2022 *Phys. Rev. B* **106** L140501
- [49] Kato T, Li Y K, Nakayama K, Wang Z W, Souma S, Matsui

- F, Kitamura M, Horiba K, Kumigashira H, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2022 *Phys. Rev. Lett.* **129** 206402
- [50] Miao H, Li H, Meier W R, Huon A, Lee H N, Said A, Lei H C, Ortiz B R, Wilson S D, Yin J X, Hasan M Z, Wang Z Q, Tan H X, Yan B H 2021 *Phys. Rev. B* **104** 195132
- [51] Xiao Q, Li Q Z, Liu J J, Li Y K, Xia W, Zheng X Q, Guo Y F, Wang Z W, Peng Y Y 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 074801
- [52] Liu Y, Wang Y, Cai Y, Hao Z Y, Ma X M, Wang L, Liu C, Chen J, Zhou L, Wang J H, Wang S M, He H T, Liu Y, Cui S T, Wang J F, Huang B, Chen C Y, Mei J W 2021 arXiv: 2110.12651 [cond-mat.supr-con]
- [53] Yang H T, Huang Z H, Zhang Y H, Zhao Z, Shi J N, Luo H L, Zhao L, Qian G J, Tan H X, Hu B, Zhu K, Lu Z Y W, Zhang H, Sun J P, Cheng J G, Shen C M, Lin X, Yan B H, Zhou X J, Wang Z Q, Pennycook S J, Chen H, Dong X L, Zhou W, Gao H J 2022 *Sci. Bull.* **67** 2176
- [54] Ding G F, Wo H L, Gu Y Q, Gu Y M, Zhao J 2022 *Phys. Rev. B* **106** 235151
- [55] Kautzsch L, Oey Y M, Li H, Ren Z, Ortiz B R, Pokharel G, Seshadri R, Ruff J, Kongruengkit T, Harter J W, Wang Z Q, Zeljkovic I, Wilson S D 2023 *npj Quantum Mater.* **8** 37
- [56] Oey Y M, Ortiz B R, Kaboudvand F, Frassinetti J, Garcia E, Cong R, Sanna S, Mitrović V F, Seshadri R, Wilson S D 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** L041801
- [57] Li H, Zhao H, Ortiz B R, Wang Z Q, Wilson S D, Zeljkovic I 2023 *Nat. Phys.* **19** 637
- [58] Oey Y M, Kaboudvand F, Ortiz B R, Seshadri R, Wilson S D 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 074802
- [59] Liu Y, Liu C C, Zhu Q Q, Ji L W, Wu S Q, Sun Y L, Bao J K, Jiao W H, Xu X F, Ren Z, Cao G H 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 124803
- [60] Zhang Z Y, Chen Z, Zhou Y, Yuan Y F, Wang S Y, Wang J, Yang H Y, An C, Zhang L L, Zhu X D, Zhou Y H, Chen X L, Zhou J H, Yang Z R 2021 *Phys. Rev. B* **103** 224513
- [61] Du F, Li R, Luo S S, Gong Y, Li Y C, Jiang S, Ortiz B R, Liu Y, Xu X F, Wilson S D, Cao C, Song Y, Yuan H Q 2022 *Phys. Rev. B* **106** 024516
- [62] Chen K Y, Wang N N, Yin Q W, Gu Y H, Jiang K, Tu Z J, Gong C S, Uwatoko Y, Sun J P, Lei H C, Hu J P, Cheng J G 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 247001
- [63] Yu F H, Ma D H, Zhuo W Z, Liu S Q, Wen X K, Lei B, Ying J J, Chen X H 2021 *Nat. Commun.* **12** 3645
- [64] Du F, Luo S S, Ortiz B R, Chen Y, Duan W Y, Zhang D T, Lu X, Wilson S D, Song Y, Yuan H Q 2021 *Phys. Rev. B* **103** L220504
- [65] Zhang J F, Liu K, Lu Z Y 2021 *Phys. Rev. B* **104** 195130
- [66] Chen X, Zhan X H, Wang X J, Deng J, Liu X B, Chen X, Guo J G, Chen X L 2021 *Chin. Phys. Lett.* **38** 057402
- [67] Zhu C C, Yang X F, Xia W, Yin Q W, Wang L S, Zhao C C, Dai D Z, Tu C P, Song B Q, Tao Z C, Tu Z J, Gong C S, Lei H C, Guo Y F, Li S Y 2022 *Phys. Rev. B* **105** 094507
- [68] LaBollita H, Botana A S 2021 *Phys. Rev. B* **104** 205129
- [69] Ortiz B R, Salinas A N C, Knudtson M J, Sarte P M, Pokahrel G, Wilson S D 2023 *Phys. Rev. Mater.* **7** 014801
- [70] Nakayama K, Li Y K, Kato T, Kato T, Liu M, Wang Z H, Takahashi T, Yao Y G, Sato T 2022 *Phys. Rev. X* **12** 011001
- [71] Song Y, Ying T, Chen X, Han X, Wu, X X, Schnyder A P, Huang Y, Guo J G, Chen X L 2021 *Phys. Rev. Lett.* **127** 237001

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Doping effects of Kagome superconductor AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$)^{*}

Li Yong-Kai¹⁾²⁾³⁾ Liu Jin-Jin¹⁾³⁾ Zhang Xin¹⁾³⁾⁴⁾ Zhu Peng¹⁾³⁾ Yang Liu¹⁾³⁾
 Zhang Yu-Qi¹⁾³⁾⁴⁾ Wu Huang-Yu¹⁾³⁾ Wang Zhi-Wei^{1)2)3)†}

1) (*Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement, School of Physics,
 Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

2) (*Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314019, China*)

3) (*Beijing Key Lab of Nanophotonics and Ultrafine Optoelectronic Systems, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China*)

4) (*Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Science, Beijing 100190, China*)

(Received 12 December 2023; revised manuscript received 18 January 2024)

Abstract

Material with Kagome lattice provides an excellent platform for studying electronic correlation effects, topological states of matter, unconventional superconductivity, and geometric frustration. The recently discovered Kagome superconductors AV_3Sb_5 ($A = K, Rb, Cs$) have attracted widespread attention in the field of condensed matter physics, and many efforts have been made to elucidate their novel physical properties, such as charge density wave, unconventional superconductivity, and band topology. Meanwhile, many groups have effectively tuned these novel properties through chemical doping, offering a good opportunity for further understanding the materials of this system. In this paper, we comprehensively review the latest research progress of the doping effect of this rapidly developed AV_3Sb_5 system, with the objective of further promoting the in-depth research into Kagome superconductor. Specifically, we review the chemical doping in CsV_3Sb_5 with elements such as Nb, Ta, Ti, and Sn, and the surface doping with elements Cs or O as well, and describe their influences on the novel quantum properties, especially superconductivity, charge density wave, and electronic band structure of the material. Furthermore, the intricate physical mechanism of doping manipulation is discussed, in order to provide a basic knowledge for further understanding and studying the rich quantum effects of the system, such as charge density waves, time reversal symmetry breaking, and superconductivity.

Keywords: Kagome lattice, chemical doping, superconductivity, charge density wave

PACS: 74.25.Dw, 74.62.Dh, 74.20.Pq, 73.43.Nq

DOI: [10.7498/aps.73.20231954](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231954)

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 92065109), the National Key Research and Development Program of China (Grant Nos. 2020YFA0308800, 2022YFA1403401), and the Key Research Program of Beijing Municipal Fund, China (Grant No. Z210006).

[†] Corresponding author. E-mail: zhiweiwang@bit.edu.cn

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

半导体缺陷的电子结构计算方法研究进展^{*}

李晨慧¹⁾# 张陈¹⁾# 蔡雪芬¹⁾ 张才鑫¹⁾ 袁嘉怡¹⁾ 邓惠雄^{1)2)†}

1) (中国科学院半导体研究所, 超晶格国家重点实验室, 北京 100083)

2) (中国科学院大学材料科学与光电工程中心, 北京 100049)

(2023 年 12 月 13 日收到; 2024 年 1 月 4 日收到修改稿)

半导体材料的掺杂与缺陷调控是实现其应用的重要前提。基于密度泛函理论的第一性原理缺陷计算为半导体的掺杂与缺陷调控提供了重要的理论指导。本文介绍了第一性原理半导体缺陷计算的基本理论方法的相关发展。首先, 介绍半导体缺陷计算的基本理论方法, 讨论带电缺陷计算中由周期性边界条件引入的有限超胞尺寸误差, 并展示相应的修正方法发展。其次, 聚焦于低维半导体中的带电缺陷计算, 阐述凝胶模型下带电缺陷形成能随真空层厚度发散的问题, 并介绍为解决这一问题所引入的相关理论模型。最后, 简单介绍了缺陷计算中的带隙修正方法及光照非平衡条件下掺杂与缺陷调控理论模型。这些工作可以为半导体, 特别是低维半导体, 在平衡或非平衡条件下的缺陷计算提供指导, 有助于后续半导体中的掺杂和缺陷调控工作的进一步发展。

关键词: 半导体缺陷计算, 镜像电荷修正, 低维半导体缺陷物理, 非平衡掺杂

PACS: 61.82.Fk, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.55.-i

DOI: [10.7498/aps.73.20231960](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231960)

1 引言

掺杂与缺陷调控是半导体领域的关键技术。通过掺杂引入浅能级缺陷, 是调控半导体材料导电性的有效手段。相反, 深能级缺陷是半导体中载流子俘获和复合中心, 降低载流子浓度引起导电性降低, 从而导致器件性能发生难以预测的改变。实验上观察到的器件漏电流、阈值电压漂移、载流子迁移率下降、电荷俘获、栅极电介质击穿以及温度不稳定性等器件性能的退化失效行为也均与缺陷密切相关^[1-3]。此外, 缺陷还会影响太阳能电池的光电转换性能^[4-6], 光催化剂的催化效率^[7,8]等。因此, 实现有效掺杂和缺陷调控对半导体材料和器件性能优化至关重要。

通常, 半导体材料中的缺陷种类繁多且结构复

杂。在实验上, 对缺陷或杂质种类和结构进行判断是非常困难的, 通常需要结合多种实验手段来辨别缺陷能级对应的元素、价态、结构等信息^[9-14], 进而推测缺陷的种类等。而且, 半导体中缺陷的低浓度以及多种缺陷经常共存的情况, 又给缺陷鉴别进一步增加了难度。常见的半导体缺陷表征手段目前均不完善, 例如深层瞬态光谱可以给出缺陷能级的位置, 但是无法给出缺陷的结构信息, 这使得实验上确定的缺陷能级找不到与之对应的缺陷^[14-17]; 电子顺磁共振可以提供缺陷浓度、晶格环境等信息, 但只能表征单电子缺陷^[18]。二次离子质谱法可以测量杂质浓度, 但某些杂质(如氢)在低浓度下难以被检测^[19]。

随着计算机技术的快速发展, 基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的第一性原理计算弥补了实验技术手段的不足, 已成材料物性

* 国家重点研发计划(批准号: 2020YFB1506400) 和国家自然科学基金(批准号: 12204471)资助的课题。

同等贡献作者。

† 通信作者。E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

和新范式研究的重要手段。第一性原理计算有助于从原子尺度理解和预测材料电学、光学、磁学等诸多性质，近年来在半导体材料设计中正在发挥着越来越大的作用^[20,21]，尤其对半导体光电子和微电子材料发展作出了重要贡献^[22]。在半导体缺陷计算方面，第一性原理计算同样发挥着不可取代的作用^[23]，使我们在几乎不需要先验假设的情况下，对缺陷的原子和电子结构产生清晰的认识，既弥补了实验上缺陷分辨能力不足的短板，辅助解释实验现象，确定缺陷类型，同时可以提供目前实验手段无法获得的数据，完善人们对缺陷结构和性质的理解^[24–26]。

尽管第一性原理计算已经成为研究缺陷和杂质的有效方法，目前该领域仍然存在诸多困难，如带电缺陷的镜像电荷作用，密度泛函近似造成的带隙误差等^[23]。针对上述问题，目前已经发展出了相关的修正方法。在本文的第 2 节，首先介绍第一性原理计算半导体缺陷的基本方法，然后介绍带电缺陷镜像电荷修正方法，具体包括 Makov-Payne (MP) 修正^[27]，Lany-Zunger (LZ) 修正^[28,29] 和 Freysoldt-Neugebauer-Van de Walle (FNV) 修正^[30] 等经典修正，以及近期发展的自洽势 (self-consistent potential correction，SCPC) 修正^[31] 和自洽屏蔽电荷 (correction scheme with screened charge density model, C-SC) 修正方法^[32]。第 3 节针对低维半导体材料体系带电缺陷能量发散的问题，介绍近期发展的低维半导体材料体系中缺陷修正方法。第 4 节简单讨论了针对带隙误差修正的剪刀算符修正^[33]、LDA+U^[34]，Heyd-Scuseria-Erzenhof (HSE) 杂化密度泛函^[35–37] 等方法。第 5 节介绍本课题组在光照非平衡条件下发展的掺杂与缺陷调控理论方法。最后，给出总结和展望。

2 缺陷计算方法与修正

2.1 缺陷计算方法

基于密度泛函理论的第一性原理方法已成功应用于研究半导体缺陷和掺杂特性，可以计算特定缺陷的一些基本性质，如缺陷形成能、离化能等。缺陷形成能定义为有缺陷的体系与无缺陷的参考体系间的总能量差，即在材料中引入一个相应点缺陷所需的能量。它描述了在材料中形成该点缺陷的难易程度。通过点缺陷在不同价态下的形成能就可以得到其缺陷浓度、载流子浓度等性质。

在第一性原理模拟中，对于带电量为 q 的缺陷 α ，其形成能 $\Delta H_f(\alpha, q)$ 表示为

$$\begin{aligned}\Delta H_f(\alpha, q) &= E_{\text{tot}}(\alpha, q) - E_{\text{tot}}(\text{host}) \\ &+ \sum_i n_i (E_i + \mu_i) + q (E_F + \varepsilon_{\text{VBM}}),\end{aligned}\quad (1)$$

其中， $E_{\text{tot}}(\alpha, q)$ 为含有缺陷 (α, q) 的超胞总能量， $E_{\text{tot}}(\text{host})$ 是不包含缺陷的完美晶格超胞的总能量。在缺陷形成过程中，对于第 i 种元素，有 n_i 个原子被添加到超胞中 ($n_i < 0$) 或从超胞中被移除 ($n_i > 0$)。 E_i 为第 i 种元素处于其最稳定固态或者气态时单原子能量，而 μ_i 为其参考到 E_i 的化学势。 E_F 为相对于完美晶格价带顶 (valence band maximum, VBM) ε_{VBM} 的费米能级。为使带电缺陷的形成能有意义，需要在带电缺陷超胞与完美超胞间进行电势对齐，以使带电缺陷超胞总能与完美超胞的 VBM 本征值有相同的参考点，修正项表示为

$$\Delta E_{\text{PA}}(\alpha, q) = q \Delta V_{\text{PA}}, \quad (2)$$

其中 ΔV_{PA} 为含有缺陷超胞与完美晶格超胞间的电势对齐。这个电势对齐通过在远离点缺陷处的原子芯能级或者静电势的变化得到。

虽然在 (1) 式中关于缺陷形成能的计算方法是严格的，然而在实际的缺陷计算中，特别是带电缺陷的计算过程中主要会有两方面来源的误差。第一个来源来自于有限胞下缺陷电荷与其镜像电荷间的相互作用，而另一个来源来自于半导体能隙在(半)局域泛函计算下的低估。下文将就上述存在的问题展开讨论。

2.2 镜像电荷修正

众所周知，实验上缺陷浓度一般处于 10^{13} — 10^{18} cm^{-3} 的量级，即使在重掺杂时缺陷之间也有约 10 nm 的间距，这样大的间距使缺陷之间不应有相互作用。然而，在实际模拟过程中，受限于现阶段的计算能力，通常选取几百个原子的超胞中进行缺陷性质的模拟。在周期性边界条件下，缺陷电荷与其镜像电荷产生长程的库仑相互作用（图 1），从而在计算出的形成能中引入相应的误差。这个误差通常在几十至几百 meV 的量级，并且随缺陷带电量的增大而增大，例如，采用 64 原子超胞计算的 MgO 中的 N_0^{-1} 缺陷形成能比修正后低约 800 meV，采用 64 原子超胞计算的金刚石中 V_C^{-2} 缺陷形成能比修正后低约 2.4 eV^[38]。由于半导体中

的浅能级缺陷电离能在 10 meV 的量级, 镜像电荷作用引入的误差极有可能导致缺陷类型的错估, 会对缺陷性质预测产生极大的误导, 有限胞下缺陷形成能的镜像电荷修正因此尤为重要.

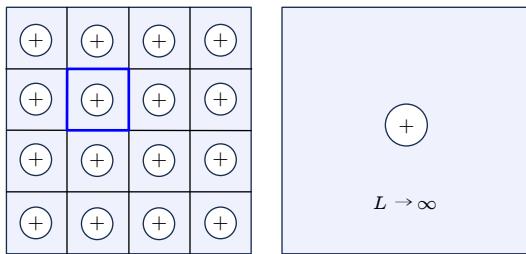


图 1 周期性边界条件下的缺陷及其镜像(左)和体材料环境中的孤立缺陷(右)

Fig. 1. Schematic illustration of a charged defect in a finite supercell under periodic boundary conditions (left) or in an infinite large supercell (right).

为了对在周期性边界条件下这个人为引入的镜像电荷相互作用误差进行修正, 目前发展了一系列的修正方法, 包括 MP 修正^[27]、LZ 修正^[28,29]、FNV 修正^[30]等. 下面就这些修正方法的发展进行介绍.

2.2.1 MP 修正

为了修正有限胞下的镜像电荷相互作用误差, Leslie 和 Gillan^[39] 将超胞中的缺陷电荷简化为点电荷, 通过浸润在凝胶背景下的周期性点电荷所产生的 Madelung 能来估算这个误差值的大小. 在此基础上, Makov 和 Payne^[27] 进一步考虑引入四极矩 Q , 来对缺陷电荷进行更有效的描述. 最后他们将 Makov-Payne (MP) 修正项 E_{MP} 写成了如下的数学形式:

$$E_{\text{MP}} = \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L} + \frac{2\pi q Q}{3\epsilon L^3} + o(L^{-5}), \quad (3)$$

其中 α_M 为有限胞下的 Madelung 常数, ϵ 为静态介电常数, L 为有限胞的超胞尺寸. (3) 式中, 正比于 $1/L$ 的一阶项对应于凝胶背景中的周期性点电荷相互作用所产生的 Madelung 能, 而正比于 $1/L^3$ 的三阶项来自于缺陷电荷的四极矩部分与镜像点电荷间的相互作用. 其余高阶相互作用有着与 L 更高阶次幂的减少规律, 如四极矩-四极矩相互作用等, 其贡献随着超胞尺寸增大迅速显小, 在通常的超胞尺寸计算下可以忽略不计.

2.2.2 LZ 修正

在 (3) 式中, 有限胞计算下唯一不直观的物理

量为缺陷电荷的四极矩 Q , 这限制了 MP 修正的实际应用. 这一问题被 Lany 和 Zunger^[28,29] 进一步解决. 他们给出了四极矩 Q 在密度泛函理论框架下的形式. 他们认为, 缺陷电荷主要由两部分构成, 包括缺陷中心处局域的缺陷电荷, 以及距离缺陷中心一定距离, 由中心缺陷电荷诱导出的屏蔽电荷. 他们进一步指出^[28], 这种屏蔽电荷在屏蔽长度 l_{scr} 外拥有 $\Delta\rho_D(r > l_{\text{scr}}) \approx \frac{1}{\Omega} q (1 - \epsilon^{-1})$ 的数学形式, 是远离缺陷的主要缺陷电荷分量, 可以用来定义四极矩 Q , 进而确定 MP 修正中的三阶项. 最后, 带电缺陷相互作用的 LZ 修正可以表示为

$$E_{\text{LZ}} = [1 + C_{\text{sh}} (1 - \epsilon^{-1})] \frac{q^2 \alpha_M}{2\epsilon L}, \quad (4)$$

其中形状因子 C_{sh} 仅取决于包含缺陷的超晶胞的形状, 常见体系的形状因子已经在文献^[29] 中给出. 当介电常数 ϵ 趋向于 1 时, 也就是不考虑介质对缺陷电荷的屏蔽作用, LZ 修正只包含一阶项, 与一阶 MP 修正没有差别. 而当带电缺陷周围的介电屏蔽足够大 ($\epsilon \gg 1$) 时, 在各向同性的超胞中 (4) 式简化为 $E_{\text{LZ}} \approx 2/3 E_{\text{MP}}^{(1)}$, 其中 $E_{\text{MP}}^{(1)}$ 为一阶 MP 修正项. 可以看到, 超胞中足够大的各向同性介电屏蔽使 MP 修正相较于没有介电屏蔽时减小约 1/3. 最终, Lany 和 Zunger^[28] 将 LZ 修正应用到 GaAs 中的 V_{As}^{+3} , 在电静势对齐的基础上加入 LZ 修正项, 不同超胞尺寸下的带电缺陷形成能收敛到同一值.

经过 Lany 和 Zunger 的工作, (3) 式的 MP 修正中每一个物理量都有了清晰的定义. 在此基础上, Castleton 等^[40] 在不同带电缺陷中对 MP 修正的适用性进行了充分的测试. 他们发现直接通过 MP 公式的一阶项进行修正无法得到准确的带电缺陷形成能, 三阶项加入后得到的结果同样不准确. 然而, MP 修正的数学形式却是准确的, 即带电缺陷的形成能与超胞尺寸 L 间有

$$\Delta H_f(L) = \Delta H_f(L \rightarrow \infty) + a_1 L^{-1} + a_3 L^{-3}, \quad (5)$$

其中 $\Delta H_f(L \rightarrow \infty)$ 为无限大超胞中准确的带电缺陷形成能. (5) 式中能量修正项分别与超胞尺寸及体积成反比, 与 MP 修正形式一致. 按照 (5) 式的数学形式, 将不同超胞尺寸下的带电缺陷形成能进行外推, 可以得到可靠的孤立带电缺陷形成能, 外推结果的误差大概在 ± 0.05 eV^[40].

按照 (5) 式将带电缺陷形成能外推时, 需要对超胞的 3 个方向同时进行缩放. 然而很多情况下由

于计算能力的限制, 3个方向同时进行缩放的作法只能给出少量的数据点. 拟合过程中数据点的不足为最后的外推结果带来很大的不确定性. 为了解决这个问题, Hine 等^[41]提出同时改变超胞尺寸和形状可以提供更多的数据点, 从而大幅减小这种不确定性. 他们考虑离子晶体中能较好地被点电荷描述的不同带电缺陷, 此时一阶 MP 修正已经足够. 他们计算了尺寸和形状皆不同的超胞中的 Madelung 势 $\nu_M = \alpha/L$, 并将不同超胞中的带电缺陷形成能按照与 ν_M 线性外推到 $\nu_M = 0$, 从而得到准确的孤立带电缺陷形成能. 他们对 Al_2O_3 中不同带电缺陷的测试显示, 这个修正方法在尺寸和形状皆不同的超胞中给出了相一致的形成能^[41]. 此外, 他们进一步考虑各向异性介电屏蔽的影响, 通过介电张量将各向异性电荷屏蔽效应纳入 Madelung 势的计算中^[42]. 对具有高度各向异性介电张量的单斜晶系 Li_2TiO_3 中不同带电缺陷的测试显示, 不同超胞中修正后的带电缺陷形成能收敛到准确值的 0.1 eV 左右.

2.2.3 FNV 修正

尽管基于超胞缩放的形成能外推对镜像电荷相互作用误差展现出了强大的修正能力, 然而对于每一种缺陷都要在不同超胞尺寸下进行计算使这种修正方法变得繁重且昂贵. 而与超胞缩放相比, 一种更直接的方法是在有限胞下直接计算镜像电荷相互作用能, 从而导出这个误差. 为此, Freysoldt 等^[30]发展了著名的 FNV 修正方法. FNV 方法将周期性边界条件下缺陷引入的电势 $\tilde{V}_{q/0}$ 进行拆分:

$$\tilde{V}_{q/0} = \tilde{V}_q^{\text{lr}} + \tilde{V}_{q/0}^{\text{sr}} + C, \quad (6)$$

其中 \tilde{V}_q^{lr} 与 $\tilde{V}_{q/0}^{\text{sr}}$ 分别为长程项与短程项, C 为潜在的电势对齐项, 如图 2 所示.

考虑到带电缺陷的长程作用势在距离缺陷较远处变化缓慢, 与缺陷的细节关联较弱, 因此可以通过简单的模型电荷 q_d (如点电荷、高斯电荷等) 以及宏观介电常数, 构建周期性边界条件下的泊松方程来求解长程势 \tilde{V}_q^{lr} . 而在缺陷附近, 由于缺陷周围复杂的短程屏蔽及明显的结构弛豫, 缺陷中心附近势场变化较快(图 2), 短程势 $\tilde{V}_{q/0}^{\text{sr}}$ 难以用简单的模型电荷以及宏观介电常数来构建. 因此, FNV 方法直接通过从 DFT 计算得到的缺陷电势(带电缺陷与中性缺陷的电势差值)减去模型电荷电势

$(\tilde{V}_q^{\text{lr}})$ 提取短程势 $\tilde{V}_{q/0}^{\text{sr}}$. 短程电势在超胞内快速衰减, 在拟合势场时, 要求短程势在远离缺陷的位置出现变化平缓的“电势平台”. 这个“电势平台”的高度即为电势对齐项 C , 其本质来源于带电缺陷与中性缺陷超胞的势场在进行相减时所需要的电势对齐.

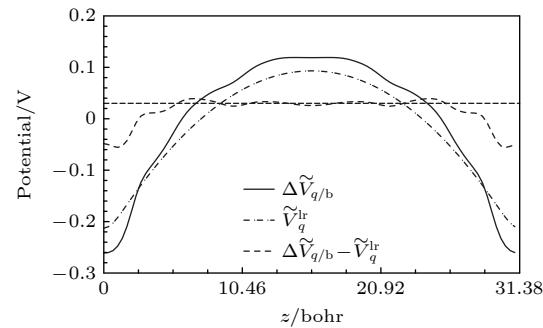


图 2 立方 GaAs 超胞 ($3 \times 3 \times 3$) 中 $\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$ 的电势分布, 其中 $\Delta \tilde{V}_{q/b}$, \tilde{V}_q^{lr} 及 $\Delta \tilde{V}_{q/b} - \tilde{V}_q^{\text{lr}}$ 分别为缺陷的总势场、长程势和短程势, 水平虚线指示潜在的电势对齐项, 缺陷和镜像分别位于 $z = 0$ 和 $z = 31.38$ Bohr 处, 图片引用自参考文献 [30] (版权属于美国物理学会)

Fig. 2. Potentials for a $\text{V}_{\text{Ga}}^{3-}$ in a $3 \times 3 \times 3$ cubic GaAs supercell. The $\Delta \tilde{V}_{q/b}$, \tilde{V}_q^{lr} and $\Delta \tilde{V}_{q/b} - \tilde{V}_q^{\text{lr}}$ are respectively the total, long-range and short-range part, of the defect electrostatic potential. The potential alignment term is indicated by the dashed line. The defect is located at $z = 0$ Bohr with a periodic image at $z = 31.38$ Bohr. Reprinted with permission from Ref. [30], copyright 2009 by the American Physical Society.

通过同样的方法可以构建孤立点电荷引入的电势 $V_{q/0} = V_q^{\text{lr}} + V_{q/0}^{\text{sr}}$, 其中长程项 V_q^{lr} 可以通过模型电荷在开放性边界条件下的泊松方程构建, 而 $V_{q/0}^{\text{sr}}$ 在缺陷周围与 $\tilde{V}_{q/0}^{\text{sr}}$ 保持一致. 通过对电势进行这样的拆分方式, 可以将周期性边界条件所引入的势场分离出来(即 $\tilde{V}_{q/0} - C - V_{q/0}$), 从而有效地计算出相应的有限胞误差. 考虑超胞间缺陷电荷与镜像电荷的相互作用, 及超胞内缺陷电荷与背景凝胶间的相互作用, Freysoldt 等^[30]将 FNV 修正项写为

$$E_{\text{FNV}} = E_q^{\text{lat}} - q \Delta_{q/0}, \quad (7)$$

式中第 1 项来源于周期性排列的模型电荷引起的 Madelung 能:

$$E_q^{\text{lat}} = \int_{\Omega} d^3 r \left\{ \frac{1}{2} (q_d(r) + n) (\tilde{V}_q^{\text{lr}}(r) - V_q^{\text{lr}}(r)) + n V_q^{\text{lr}}(r) \right\}, \quad (8)$$

其中 $n = -q/\Omega$ 为背景凝胶的电荷密度. 而第 2 项来源于短程势的贡献:

$$\Delta_{q/0} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} d^3r V_{q/0}^{\text{sr}}(r). \quad (9)$$

Freysoldt 等^[30]将得到的 FNV 修正项用于修正 GaAs 中不同价态 Ga 空位的形成能, 他们的测试结果显示在不同的超胞尺寸下, 所计算出的缺陷形成能收敛到了同一值附近, 显示了 FNV 修正的有效性.

尽管 FNV 修正展现出了直观有效的物理图像, 然而在运用到某一些半导体材料时仍然存在一些困难. 一方面, FNV 修正采用沿某一方向的平面平均静电势作为电势对齐的标准, 这在计算具有较小结构弛豫的点缺陷是有效的. 然而, 在一些离子性较强的半导体中, 带电缺陷的形成在位于缺陷较远的地方仍能引起明显的结构弛豫, 此时在沿特定方向上的“电势平台”难以被观测到, 电势对齐项难以被直接求出. 而另一方面, FNV 修正采用宏观介电常数对长程屏蔽效应进行描述. 但这在电势屏蔽各向异性较强的体系中(如层状半导体等)变得不再适用. 为了解决以上两方面的限制, Kumagai 和 Oba^[43]对原本的 FNV 方法进行了改进, 一方面, 他们不再采用远离缺陷的“电势平台”的高度, 而是参照 Lany 和 Zunger^[28,29]的做法, 用排除掉缺陷周围原子的平均原子局部势作为电势对齐的标准,

从而使 FNV 修正在具有大弛豫结构的缺陷中能够得到应用. 另一方面, 他们在构建长程势时充分考虑了晶体中的各向异性屏蔽, 从而将 FNV 方法扩展到各向异性材料. 他们将改进后的 FNV 方法应用到了层状 β -Li₂TiO₃ 中不同带电缺陷计算中, 结果显示在不同尺寸的超胞中修正后的结果能够收敛到同一值, 显示出他们所改进的 FNV 方法的有效性^[43]. 然而, 改进后的 FNV 方法依然依赖于模型电荷对长程势的构建, 这就说明 FNV 方法对一些十分局域的缺陷有很好的修正能力, 而对一些非局域的缺陷可能并不是特别适用.

2.2.4 SCPC 修正

经典的修正方法忽略了周期排列的镜像电荷以及背景电荷对单粒子能级的影响, 因此可能会影响体系总能的计算, 导致错误的结果. 尤其是在对具有负电子亲和势的表面模型计算过程中, 背景补偿电荷会在带隙中引入虚假的真空态, 导致电子的错误占据^[31](图 3(a)). 针对这一问题, Da Silva^[31]最近提出的自洽势场修正方法(SCPC), 在自洽求解 Kohn-Sham 方程时把周期边界条件下缺陷电荷的势场修正到开放边界条件下缺陷电荷的势场, 以此修正缺陷的镜像相互作用. SCPC 修正采用带

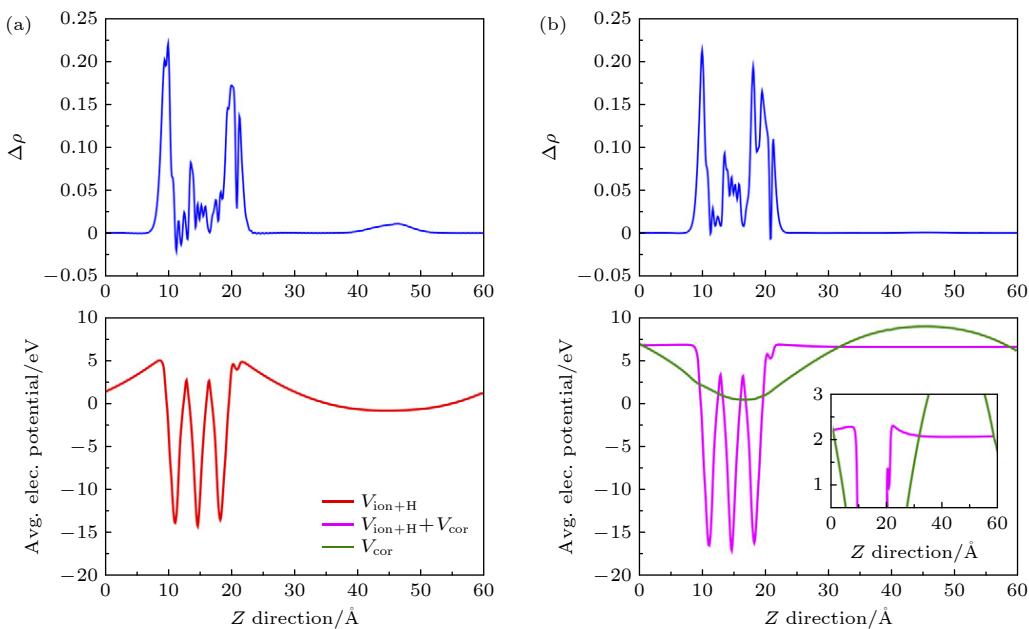


图 3 锐钛矿相 TiO₂(001) 片层表面 O₂⁻¹ 沿表面法向的面平均电荷和平均静电势分布 (a) 未经过 SCPC 修正; (b) 经过 SCPC 修正, 红色和玫红色曲线分别代表修正前后离子与电子的总势场, 绿色曲线代表修正势, 经过 SCPC 修正后, 真空内的势场升高, 电荷分布消失; 图片引用自参考文献 [31] (版权属于美国物理学会)

Fig. 3. Planar average of the extra charge and the electrostatic potential along the surface normal for an O₂⁻¹ molecule on the surface of an anatase-TiO₂ (001) slab, without (a) and with (b) the SCPC correction. Reprinted with permission from Ref. [31]. Copyright 2021 by the American Physical Society.

电缺陷体系与参考体系(无缺陷的 host 体系或者中性缺陷超胞)的电荷密度差作为缺陷电荷 $\delta\rho = \rho^{\text{chg}} - \rho^{\text{ref}}$, 分别计算该电荷在周期性边界条件和开放边界条件下的势场 V_{per} 和 V_{iso} , 根据 V_{per} 和 V_{iso} 确定体系势场的修正量 $V_{\text{cor}} = V_{\text{per}} - V_{\text{iso}}$ 并在哈密顿量中引入 V_{cor} , 得到无缺陷相互作用的哈密顿量, 通过不断的自洽迭代修正缺陷电荷分布 $\delta\rho$ 以及缺陷势场 V_{per} . 由于 SCPC 修正在哈密顿量中消除了来自于镜像电荷的伪库仑相互作用, 因此可以同时修正 KS 单电子能级以及波函数.

以金刚石 V_C^{-2} 缺陷以及 $\text{NaCl}(001)$ 切面上 V_C^{+1} 缺陷为例, 对比 SCPC 与 FNV 方法可以发现, 在不进行缺陷电荷的自洽迭代的情况下, SCPC 与 FNV 对缺陷总能的修正结果非常接近. 在缺陷电荷自洽迭代后, SCPC 的修正结果相对于迭代前约有 0.1 eV 的降低. 迭代后缺陷能量的降低主要来自于体系波函数的更新, 反映了缺陷镜像电荷的相互作用对单电子能级的影响. 以往经典的修正方法通常没有考虑该部分的影响, 因此采用经典修正方法可能会影响某些缺陷性质的准确预测.

此外, SCPC 还能够修正背景补偿电荷导致的虚假真空态占据. 对于带负电荷的类受主缺陷, 分布在真空的补偿电荷降低了真空区域中的电子态, 当其低于被占据的缺陷能级时, 会导致真空态的非物理占据. 如图 3(a) 所示, 未经 SCPC 修正时, 锐钛矿相 $\text{TiO}_2(001)$ 片层表面吸附的 O_2^{-1} 模型真空中的静电势明显低于表面的静电势, 在真空中有明显的电荷分布, 经过 SCPC 修正后, 补偿电荷的影响被消除, 真空中势场接近材料表面静电势, 且沿表面法向无明显变化, 真空中的电荷分布消失(图 3(b)), 说明 SCPC 可以修正补偿电荷在真空导致的虚假势场, 这对包含真空层的低维材料缺陷计算有重要的应用价值. 然而, SCPC 在修正过程中还是依赖宏观介电常数或者介电剖面的计算, 不仅使计算过程更加复杂, 还会由于人为设定介电常数引入计算误差.

2.2.5 屏蔽缺陷电荷 C-SC 修正

为了降低经典修正方法及 SCPC 自洽势修正中人为设定介电常数对缺陷能量计算的影响, Suo 等^[32] 最近提出了基于 DFT 自洽电荷的屏蔽缺陷电荷 C-SC 的修正方法, 他们考虑了缺陷周围束缚电荷的极化响应, 认为其中包含了介质对缺陷的屏

蔽作用, 因此将体系总能展开成屏蔽缺陷电荷密度(图 4(a), (b)) 和无屏蔽的缺陷电荷密度(图 4(c)) 相关的函数时, 不需要额外设定宏观介电常数, 整个过程可以在自洽场计算中进行求解. 他们发现缺陷电荷 $\rho_{d,\text{sc}}^N$ (带电缺陷与中性缺陷体系的电荷密度差, 图 4(a)) 可以分解成核心电荷(图 4(b)) 以及接近常数的背景电荷 $\rho_{d,\text{sc}}^N(r) = \rho_{d,\text{sc}}^{\text{N},\text{core}}(r) + C^N$, 其中有限超胞中核心电荷 $\rho_{d,\text{sc}}^{\text{N},\text{core}}(r)$ 快速收敛至孤立体系的核心电荷 $\rho_{d,\text{sc}}^{\infty,\text{core}}(r)$, 而背景电荷 C^N 与超胞的体积成反比($C^N_1 \Omega^{N_1} = C^{N_2} \Omega^{N_2}$), 通过比较周期体系和开放边界条件下体系的总能进一步推导出镜像电荷的相互作用:

$$\begin{aligned} E_{\text{C-SC}} &= -q\Delta V_N + \frac{1}{2} \int_{\infty} \rho_{d,\text{sc}}^{\infty,\text{core}}(r) \frac{1}{|r-r'|} \rho_d(r') d^3r d^3r' \\ &\quad - \frac{1}{2} \int_{(\text{P},\text{N})} \rho_{d,\text{sc}}^{\infty,\text{core}}(r) \frac{1}{|r-r'|} \rho_d(r') d^3r d^3r'. \quad (10) \end{aligned}$$

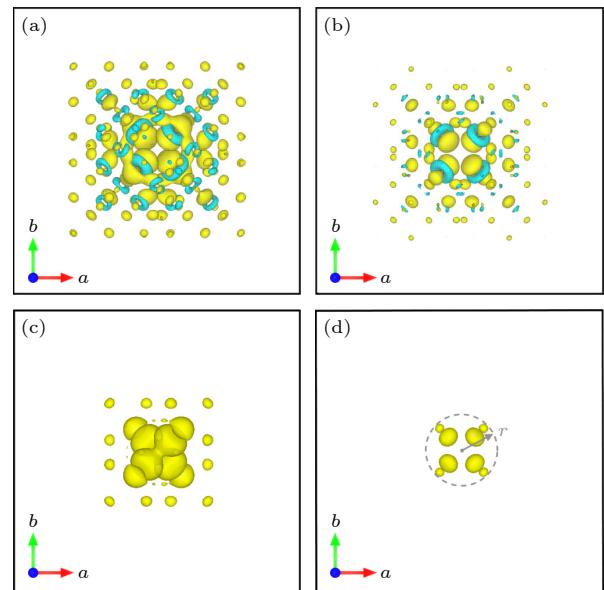


图 4 金刚石超胞($4\times 4\times 4$)中的 V_C^{+1} 的缺陷电荷密度 (a) 屏蔽缺陷电荷密度 $\rho_{d,\text{sc}}^N$; (b) 屏蔽缺陷电荷的核心电荷密度 $\rho_{d,\text{sc}}^{\text{N},\text{core}}$; (c) 无屏蔽的缺陷电荷密度 $\rho_d = |\varphi_d|^2$, 其中 φ_d 为缺陷态的波函数; (d) $\rho_d(r)/\varepsilon_\infty$ ($\varepsilon_\infty = 5.62$). 图片引用自参考文献 [32] (版权属于美国物理学会)

Fig. 4. Defect charge distribution for V_C^{+1} in a cubic 512-atom diamond supercell ($a = 14.13 \text{ \AA}$): (a) The screened defect charge density $\rho_{d,\text{sc}}^N$; (b) core defect charge density $\rho_{d,\text{sc}}^{\text{N},\text{core}}$; (c) unscreened defect charge density $\rho_d = |\varphi_d|^2$, where φ_d is the wave function of the defect state, and (d) $\rho_d(r)/\varepsilon_\infty$ ($\varepsilon_\infty = 5.62$). Reprinted with permission from Ref. [32], copyright 2020 by the American Physical Society.

该修正方法直接从自洽场计算中提取保留了屏蔽作用的缺陷电荷分布(图4(a)),因此无需再通过宏观介电常数来描述屏蔽作用,是一种更精确的带电缺陷能量修正方法。对缺陷体系的介电常数接近宏观介电常数常数的情况,例如带电量低的缺陷(单个电荷)和高对称性缺陷,屏蔽缺陷电荷修正法与FNV方法修正结果非常接近。而对某些带电量较高的缺陷,例如MgO中的 V_O^{+2} 缺陷,其中存在非线性屏蔽效应使得介电常数明显偏离宏观介电常数^[32],基于自洽计算的缺陷屏蔽模型可以很大程度上降低人为设定宏观介电常数导致的修正误差。

3 低维半导体材料中的缺陷计算

以上的讨论都聚焦在三维半导体材料体系,然而在低维结构中传统的带电缺陷修正方法遇到了更严峻的挑战。虽然,同样可以仿照传统三维半导体中的做法,同时在3个方向缩放超胞,将带电缺陷形成能按照MP修正的形式外推到无穷大的超胞中,从而得到其准确值。然而,因为需要保持一

定厚度的真空层,缩放后的超胞很可能在真空层方向有很大的超胞尺寸,从而使这种计算变得费力且昂贵。另一方面,也可以将FNV方法或者SCPC方法应用到低维半导体中^[31,44]。FNV方法与SCPC方法都依赖于通过静态介电常数构建长程势,因而需要提取真空层方向的介电剖面。额外的介电剖面提取过程一定程度上损害了这两种方法的简便直接性。

另外,低维结构进行建模时需要包括一定厚度的真空层,为了尽量减小层与层之间的相互作用,人们甚至希望真空层厚度 $L_z \rightarrow \infty$ 。然而,在传统的凝胶模型中,凝胶背景电荷虚假的分布到了真空层中,从而造成随着 L_z 增大而发散的超胞库仑能,最终使计算得到的带电缺陷形成能随着真空层厚度而发散(图5(a), (b))^[45]。这个发散行为为以往具有任意选取真空层厚度的有限胞中带电缺陷的计算结果带来很大的误差^[44]。另一方面,对于受主缺陷而言,真空层中人为设置的凝胶电荷还可能造成缺陷电荷在真空能级上的错误占据^[45],从而导致错误的带电缺陷计算结果。为了解决在传统凝胶模型中低维半导体中的带电缺陷形成能随真空层厚度

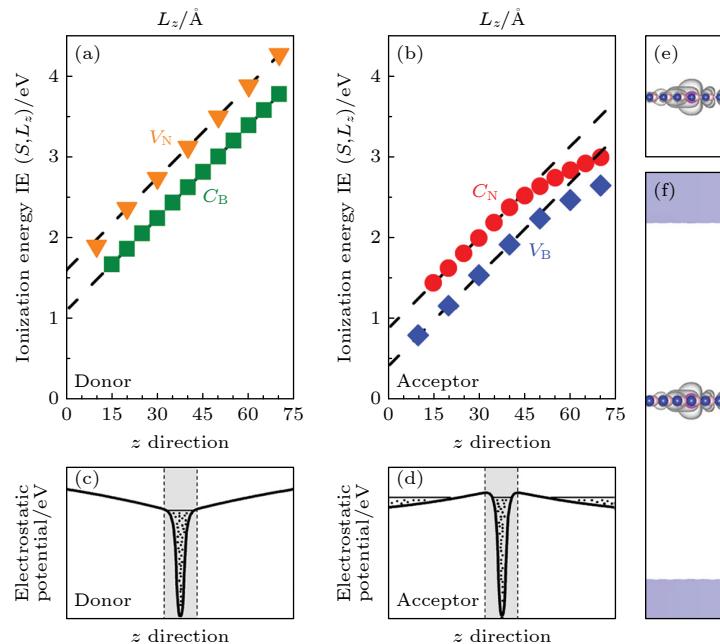


图5 二维BN的(a)施主(C_B 和 V_N)及(b)受主缺陷(C_N 和 V_B)的离化能与超胞 z 方向长度的关系;(c)和(d)分别是施主和受主缺陷在 z 方向的静电势分布,水平直线代表费米能级的位置;(e),(f)分别是采用 $L_z = 20$ 和 70 Å的超胞计算的 C_N^{-1} 缺陷的电荷密度分布,(f)中的阴影部分表示电子在虚假真空态的占据.图片引用自参考文献[45] (版权属于美国物理学会)

Fig. 5. Calculated ionization energies of (a) donors, C_B and V_N , and (b) acceptors, C_N and V_B in 2D BN, as a function of cell length in z direction (L_z); (c), (d): schematic illustration of the corresponding electrostatic potentials; (e), (f) acceptor state in C_N^{-1} at different $L_z = 20$ and 70 Å, respectively. The shade areas at the top and bottom of panel (f) are the calculated defect states unphysically delocalized into the vacuum. Reprinted with permission from Ref. [45]. Copyright 2015 by the American Physical Society.

发散的问题,人们提出了很多方法.例如,Wang等在二维情况下将离化能展开为面内超胞面积 S 和真空层厚度 L_z 的泰勒级数,并在极端超胞尺寸下保留展开中的重要项^[45].最终他们得到了二维材料中的离化能随超胞尺寸的缩放关系为: $\text{IE}(S, L_z) = \text{IE}_0 + \alpha/\sqrt{S} + (\beta/S)L_z$, 其中 α 和 β 为拟合系数,而 $\text{IE}(S, L_z)$ 和 IE_0 分别为有限胞与无限大胞中的离化能.将具有不同超胞尺寸 (S, L_z) 中的离化能按照上式进行外推即可得到孤立缺陷离化能 IE_0 .他们将这个外推方法应用到了单层 BN 中的多种点缺陷,结果显示在不同尺寸的超胞中按照这个方法进行修正后可以得到收敛的离化能.同样他们也发展了具有一定厚度二维半导体中的带电缺陷计算结果的外推方法^[46],此时他们发现正比于 $1/S$ 的项不再能被忽视.尽管这个外推方法直接且易于操作,但它依赖于不同超胞下的计算结果,计算过程依旧繁琐,而且外推过程如何应用到界面等更复杂的低维体系中没有得到解答.另外,Richter 等^[47]将电离电荷放到局域在低维结构的一些人为态上可以直接避免随着真空层发散的带电缺陷形成能的出现,这个过程可以通过修改结构中的原子核数进行.然而,这种直接修改原子核数的做法缺乏物理层面的合理解释.

总之,目前对低维半导体体系带电缺陷的计算大多依赖于人为的后处理或者修正,缺乏一个对缺

陷电离过程的直观物理理解.物理上,缺陷电子电离过程对应于缺陷电子(空穴)转移到 CBM(VBM)的一个真实过程,应该是不随体系维度结构的变化而改变,因此,凝胶模型在低维半导体缺陷计算上的表现难以让人满意.人们需要一个对任意维度半导体中带电缺陷计算的普遍适用的理论方法.

为此,本课题组提出了转移真实态的模型(transfer to real state model, TRSM)^[48].当考虑一个施主缺陷的真实电离过程时,电子从缺陷态被激发到母体材料的 CBM 态上,如图 6(a) 所示.电离载流子的电荷分布不应由三维空间中均匀分布的凝胶电荷描述,而应由真实 CBM 态的电荷分布描述.基于此,TRSM 下的带电缺陷形成能可写为

$$\begin{aligned} & \Delta H_f(\alpha, q, \text{TRSM}) \\ &= E_{\text{tot}}(\alpha, q_{\varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_{C,V}}) - E_{\text{tot}}(\text{host}) \\ &+ \sum_i n_i(E_i + \mu_i) + q(E_F - \varepsilon_{C,V}), \end{aligned} \quad (11)$$

其中 $E_{\text{tot}}(\alpha, q_{\varepsilon_D \rightarrow \varepsilon_{C,V}})$ 为将缺陷电子(空穴)从缺陷能级 ε_D 激发到 CBM(VBM)后的超胞总能量,其可以通过将缺陷态波函数替换成真实带边态进行计算.如图 6(c) 所示,将 TRSM 方法应用到单层 BN 中的 C_N^{1-} 缺陷的结果显示,TRSM 所计算的带电缺陷形成能不再随着真空层厚度增大而发散,而是收敛到同一个值.这是因为在 TRSM 模型中,

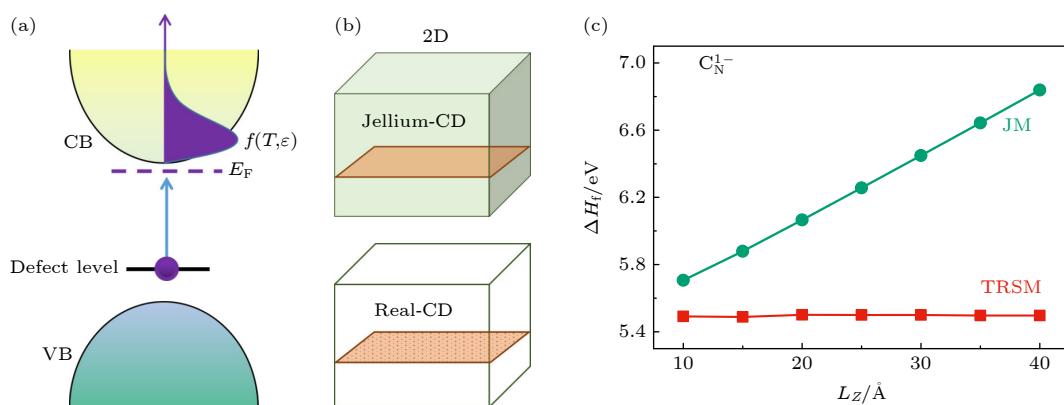


图 6 (a) 转移真实态模型示意图,电子从缺陷电离到导带,导带的电子占据服从费米-狄拉克分布;(b) 二维结构缺陷模型在凝胶模型和转移真实态模型电离出的电荷密度分布示意图,绿色阴影代表凝胶电荷分布(jellium-CD),橙色区域点状标记代表真实态的电荷分布(real-CD);(c) 凝胶模型(JM)和 TRSM 修正的二维 BN 中 C_N^{1-} 的缺陷形成能与层间距 L_z 的关系.图片引用自参考文献 [48] (版权属于美国物理学会)

Fig. 6. (a) Schematic plot of the TRSM model, where the electrons excited from the defect state to the conduction band minimum (CBM) follow the Fermi-Dirac distribution; (b) schematic plots of the jellium charge distribution (jellium-CD) and real state charge distributions (real-CD) in a model with a 2D layer (in orange). The jellium and real charges are represented by the green and dotted orange area respectively; (c) formation energies of C_N^{1-} in BN monolayer corrected by the jellium model (JM) and TRSM respectively, as functions of layer separation L_z . Reprinted with permission from Ref. [48], copyright 2020 by the American Physical Society.

电离电荷拥有与真实带边态一致的电荷分布, 其分布在 BN 面附近, 而不再像凝胶模型下不真实地分布到真空层中(图 6(b)), 此时面间缺陷电荷间的库仑相互作用可以很好地被电离电荷屏蔽, 因此, 超胞的库仑能随着真空层厚度增大而变化微弱, 从而使我们得到在不同的真空层厚度收敛的带电缺陷形成能. 另外, 由于三维半导体中带边态电荷与凝胶电荷间的电荷分布差异较小, TRSM 模型应用于传统三维半导体的带电缺陷时得到了与凝胶模型一致的值. TRSM 模型可应用于不同维度半导体中带电缺陷计算证明了其是一个与维度无关的基于真实物理过程的带电缺陷计算模型.

4 DFT 带隙修正

半导体能隙计算的合理性对缺陷性质的模拟至关重要. 然而, 密度泛函理论中的交换关联能没有确切形式, 通常会采用诸如局域密度近似(LDA)和广义梯度近似(GGA)等(半)局域泛函. 这些泛函在计算大多数物质的结构、能量等方面可以给出相当准确的结果, 但在计算半导体材料时仍然具有明显的不足, LDA/GGA 泛函计算下半导体的带隙值会被严重低估^[49,50]. 例如, LDA/GGA 对 ZnO 和 SnO₂ 带隙的低估分别达到了 70% 和 75%^[51,52], 计算 CdO 和 InAs 时带隙甚至为负值^[52,53]. 这个对带隙值的低估一般是由于多电子自相互作用产生的^[49,50,54–56]. 考虑体系在 N 电子的基础上有 δn 个电子的变化, 体系的 Hartree 项变为

$$\begin{aligned} E_H &= \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{[n(\mathbf{r}) + \delta n(\mathbf{r})][n(\mathbf{r}') + \delta n(\mathbf{r}')] }{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &= \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + e^2 \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \\ &\quad + \frac{e^2}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{\delta n(\mathbf{r})\delta n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \end{aligned} \quad (12)$$

(12) 式中第 1 项仅为体系变化前的 Hartree 项, 第 2 项与 δn 成线性关系, 表现为从 $N \rightarrow N + \delta n$ 变化过程中体系能量呈现线性变化. 第 3 项为虚假的自相互作用项, 由于这项的存在, 能量随电子数的变化偏离了线性行为增加了开口朝上的二次项贡献(图 7). 向下凸起的能量变化曲线使电子更倾向于分数占据而不是整数占据, 这也是在一些

情况下(半)局域泛函在预测例如极化子等局域电子态时会失效的原因. 考虑带隙值的计算:

$$E_g = \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\partial E^{\text{el}}}{\partial N} \Big|_{N+\delta} - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{\partial E^{\text{el}}}{\partial N} \Big|_{N-\delta}. \quad (13)$$

可以看到自相互作用项使能量随电子数的变化经过 N 电子时一阶导的增大而大幅下降(图 7), 由此造成了对带隙值的严重低估. 对带隙描述的不准确极大地限制了人们对于缺陷, 特别是带电缺陷的性质预测能力. 因此, 需要对 DFT 下半导体带隙的计算进行修正.

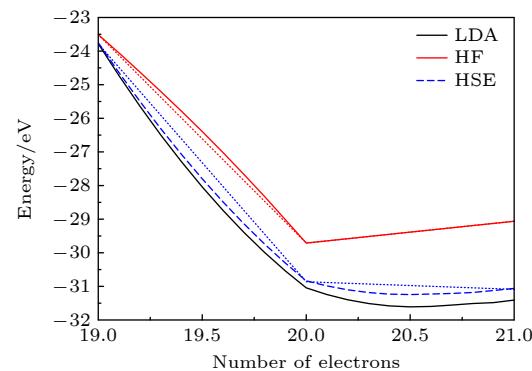


图 7 由 LDA、Hartree-Fock 理论和 HSE 混合泛函得到的 Si₄H₄ 团簇的总能量与电子数量的关系, 点线表示精确解. 图片引用自参考文献 [23] (版权属于美国物理学会)

Fig. 7. Total energy of a Si₄H₄ cluster with respect to the number of electrons, for the LDA, Hartree-Fock theory, and hybrid functional (HSE). The dotted straight lines denote the ideal exact solutions. Reprinted with permission from Ref. [23], copyright 2014 by the American Physical Society.

半导体带隙修正经过多年发展可以通过多种手段来实现, 例如, 一种简单的方法是通过经验修正赝势进行带隙修正^[57], 该方法应用于浅能级缺陷计算已取得较好效果^[58,59]. 下文主要介绍早期的剪刀算符修正, LDA+U 方法以及目前应用最多的 HSE 杂化泛函等几种典型的带隙修正方法.

关于半导体带隙修正, 最早发展的方法为剪刀算符. 剪刀算符核心在于缺陷态可以完备地投影到导带和价带布洛赫态上, 当刚性移动导带位置和实验带隙值对齐时, 缺陷态根据其导带布洛赫态的比例获得等比例的移动^[60,61]. 但很多时候这种直接移动能带的方法显得有些粗糙. 之后 Zhang 等^[60] 发展了基于剪刀算符的外推方法, 他们的思想在于随着外参数 λ 变化, 所计算出来的带隙值 $E_g(\lambda)$ 和形成能 $\Delta H_f(\lambda)$ 间呈现连续变化, 通过 $E_g(\lambda)$ 和 $\Delta H_f(\lambda)$ 间的一阶依赖近似可以将 $\Delta H_f(\lambda)$ 外推到 $E_g(\lambda) =$

E_g^{expt} 时的值。但是如何选取外参数 λ 使其具有真实的物理意义没有一个很好的答案，因此基于这种方法的计算结果仍然存在很大的不确定性 [23,60,62]。

一种具有真实物理意义的外参数 λ 的选取方式为调节半芯 d 态上的库仑排斥能 U ，即 LDA+ U 的方法。半芯 d 态在 GaN, InN, ZnO 等氮化物, 氧化物半导体中广泛存在。在(半)局域泛函的描述下, 半芯 d 态的局域性被低估, 造成其在能带中的位置过高。而当在半芯 d 态上施加额外的库仑排斥能 U 时, 其波函数的局域性得到一定程度的恢复。此时半芯 d 态受到更强烈的原子核吸引, 导致其在能带中的位置被拉低约 $U/2$ 。以 ZnO 为例, 一个更低的半芯 d 态可有效地减小 d-p 耦合, 从而使 VBM 态的能量降低; 并且更局域的半芯 d 态可以使外层 s 态得到更好的屏蔽, 从而使 CBM 态的能量提高 [51,63]。从这两个方面, 被 DFT 低估的带隙值得到一定程度的修正。然而, LDA+ U 的方法难以适用于 Si 等缺少半芯 d 态的半导体 [64]。另一方面, U 值的选取很大程度上依赖于经验方法, 具有一定的任意性。尽管 Cococcioni 和 de Gironcoli [65] 发展了基于线性响应理论的第一性原理计算 U 值的方法, 但是由于 LDA+ U 并不能从根本上修正(半)局域泛函导致的多电子自相互作用, 因此在合理的 U 值范围内修正后的带隙值依然低于实验值 [66]。

除了以上外参数调节的方法, 半导体带隙值的修正还可以直接从修正交换泛函开始。Becke [67] 最先提出, 为了改善被传统 DFT 计算低估的长程屏蔽, 可以在(半)局域泛函中添加一定比例的非局域 Hartree-Fock(HF) 交换泛函的成分。之后 Muscat 等 [68] 发现这种杂化泛函相较于(半)局域泛函对固体带隙的预测能力得到显著改善。这是因为 HF 交换泛函下能量随着电子数的变化同样偏离线性行为, 然而与(半)局域泛函不同的是, 变化曲线呈现向上突起的特征, 如图 7 红色曲线所示。通过在(半)局域泛函中混入非局域 HF 交换势, 能量随电子数的变化可以一定程度上恢复线性变化, 从而更加准确地预测带隙值。在这个思想的基础上, Heyd 等 [35,36] 考虑到固体中的介电屏蔽, 为混入的 Hartree-Fock 交换泛函添加了相应的截断, 从而大大简便了其在固体中的应用, 这个改善后的泛函即为目前半导体缺陷计算最常用的 HSE 杂化泛函。一系列的半导体带隙计算结果显示, 当 HF 泛函混入比例为 $\alpha = 25\%$, 截断参数 $\mu = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$ 时,

HSE 泛函能对大多数半导体的带隙值有很好的预测 [69,70]。少数屏蔽性质比较特殊的半导体或绝缘体, 例如 MgO 等在使用 HSE 泛函时需要进一步对这两个参数进行调整。当半导体的带隙值得到修正后, HSE 泛函对缺陷性质的预测也十分出色。对于金刚石的 NV⁻ 中心, 使用 HSE06 计算 ${}^3\text{A}_2 \rightarrow {}^3\text{E}$ 跃迁为 2.21 eV [71], 与实验值 2.18 eV [72] 非常接近。Komasa 和 Pasquarello [73] 通过混合泛函计算 GaAs 内 As 反位缺陷的 (+2/+1) 和 (+1/0) 转变能级与实验误差在 0.2 eV 以内 [74]。然而, HSE 泛函的计算速度是限制其应用的瓶颈, 由于 Hatree-Fock 交换需要计算四中心积分, 在相同电子总数的情况下, HSE 计算速度比 LDA 慢至少一个数量级 [75]。此外, HSE 等混合泛函会影响缺陷波函数的局域性, 计算类氢缺陷时会高估转变能级的深度 [76], 导致预测的缺陷性质同实验结果存在较大误差, 因此在计算非局域性较强的浅能级缺陷时需要仔细筛选截断长度等计算参数。同时, 基于更高精度的缺陷计算方法更值得期待, 如 GW 方法。

5 非平衡态光照条件下的缺陷计算

目前, 缺陷和掺杂理论主要基于热力学平衡条件, 该条件下存在一些固有的掺杂限制, 如固浓度极限和本征自补偿缺陷等 [77,78]。具体而言, 在热力学平衡条件下, 系统具有单一的费米能级, 无法在抑制本征自补偿缺陷的同时增加自由载流子浓度。然而, 在非平衡生长条件下, 电子和空穴的费米能级得以解耦, 如图 8(a) 所示, 半导体中的平衡费米能级 E_F 在光照下分裂成两个准费米能级, 这扩大了调控范围和自由度, 有望克服平衡条件下的限制, 突破掺杂瓶颈。因此, 发展系统的热力学非平衡缺陷和掺杂理论对于理论和实际应用都具有重要意义。

以往的实验发现, 在半导体生长过程中施加光照可以有效提升多种化合物的掺杂效率, 包括 CdTe, GaN 和 ZnX ($X = \text{O}, \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) [77,80–85]。尽管研究者们已经提出了多种计算方案来研究光照对半导体掺杂特性的影响, 然而对这些影响的物理认识仍然相当有限。近期本课题组提出了一种自治的“双费米库(TFR)”模型 [79]: 由于平衡费米能级通常被视为费米存储库(reservoir), 相应地, 首先将非平衡态下的两个准费米能级类比为两个准费

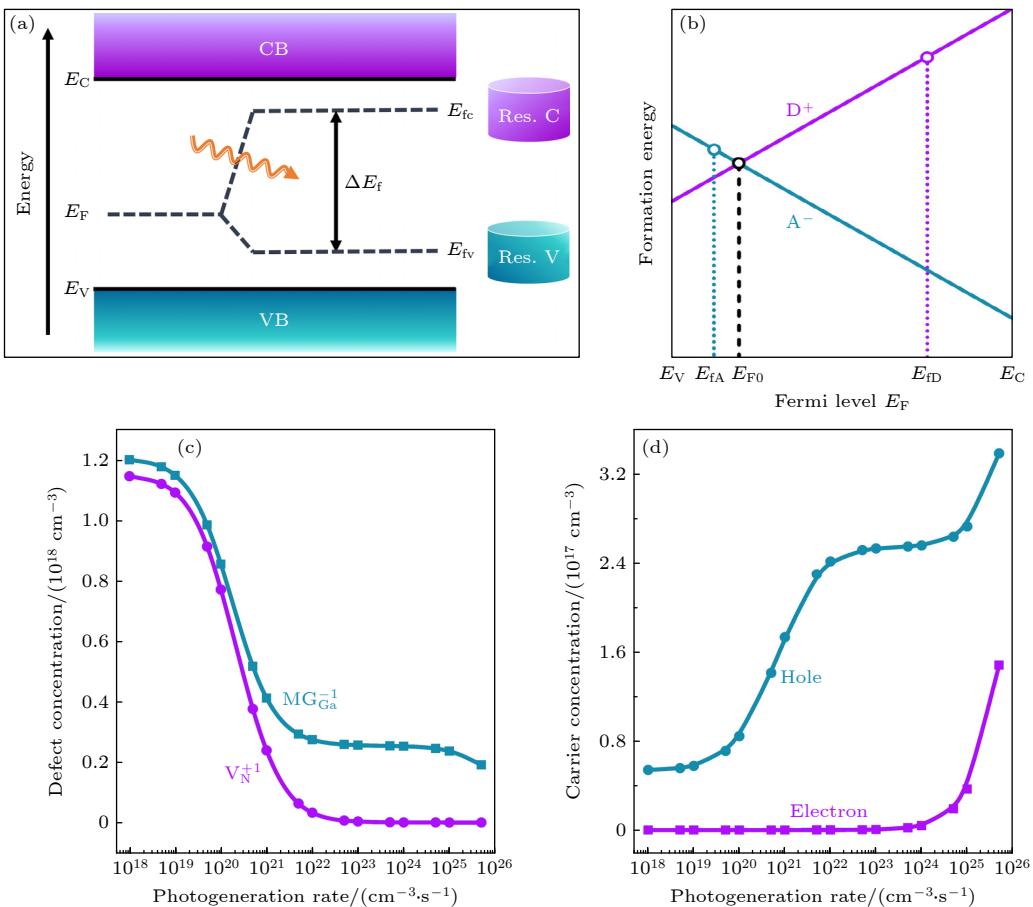


图 8 “双费米库”非平衡缺陷模型及其在GaN体系中的应用 (a) 费米能级(E_F)在光照条件下分裂成两个准费米能级(E_{fc} 及 E_{fv})的示意图; (b) p型半导体受主A和施主D电离后的缺陷形成能与费米能级的关系示意图; (c) GaN中 $\text{Mg}_{\text{Ga}}^{-1}$ 和 V_N^{+1} 带电缺陷的浓度及(d)载流子浓度,与光生速率 G 的函数关系, 图片引用自参考文献 [79] (版权属于美国物理学会)

Fig. 8. Two Fermi reservoir model for the description of nonequilibrium defect formation under illumination. (a) Energy diagram of a semiconductor going from equilibrium to nonequilibrium steady state condition under illumination. In this case, the equilibrium Fermi level (E_F) is split into two quasi-Fermi levels (E_{fc} and E_{fv}), which could be treated as two Fermi reservoirs. (b) Schematic plot of the dependence of defect formation energy on the Fermi level for a p-type semiconductor with a hole-producing acceptor A and a hole-killing donor D. (c) Concentrations of charged defects $\text{Mg}_{\text{Ga}}^{-1}$ and V_N^{+1} , and (d) carrier concentrations in GaN as a function of the photogeneration rate G . Reprinted with permission from Ref. [79], copyright 2022 by the American Physical Society.

米库(用Res. C和Res. V表示).考虑到这两个准费米库都会对电子激发到导带和空穴激发到价带有贡献,基于经典玻尔兹曼统计,定义了准费米能级 E_{fc} 对于电子激发到导带(E_{fv} 对于空穴激发到价带)的贡献权重因子 $w = 1 / \left[1 + \exp \left(- \frac{\Delta E_f}{kT} \right) \right]$.这里的 $\Delta E_f = E_{fc} - E_{fv}$ 是准费米能级差,常用于衡量系统偏离平衡态的程度.基于这个权重因子,进一步得到了从这两个费米库激发的载流子浓度表达式,并定义了缺陷有效费米能级,获得相应的缺陷形成能和缺陷浓度公式.最后,通过自洽求解电中性条件和非平衡稳态条件,便可以获得两个准费米能级的值,从而获得其他描述系统的物理参数,包括载流子浓度、缺陷形成能和缺陷浓度等.

基于此模型,阐明了光照提升半导体掺杂效率的基本机制:施加光照引入的光生载流子会使 E_{fc} 和 E_{fv} 两个准费米能级分别向CBM和VBM移动.因而相应地,施主和受主的有效费米能级也分别向CBM和VBM移动,从而同时增大了施主和受主的形成能,减少了缺陷浓度.但由于费米能级的偏移量与相应载流子浓度成反比的关系,即 $|dE_F| = \frac{kT}{N} dN$ ($N = n$ 或 p),因此施主和受主的有效费米能级的移动是不对称的.对于n型掺杂 E_{fA} 的偏移量远大于 E_{fD} .而对于p型掺杂, E_{fD} 偏移量远大于 E_{fA} .这使得补偿施主的减小量明显大于目标缺陷浓度的减小量,从而增大了系统中的多数载流子浓度.因而施加光照可以提高半导体材料的有效掺杂

效率, 这与以往的实验观察结果一致^[85]. 图 8(c), (d)展示了在非平衡稳态光照条件下, p 型掺杂的 GaN:Mg 体系中 Mg_{Ga} 及补偿缺陷 V_N 的浓度和体系中载流子浓度与光产生率 G 的关系. 可以看到, 随着光产生率 G 增大, Mg_{Ga}⁻¹ 和 V_N⁺¹ 缺陷浓度都逐渐减小, 且在每个 G 下, 补偿缺陷 V_N 浓度的减少比受主缺陷 Mg_{Ga} 更为显著; 另外, 随着光产生率 G 增大, 计算得到体系中的电子和空穴浓度均得以增大, 这符合物理直觉, 且与以往实验的结果(光照强度的增加导致自由载流子浓度增加)相吻合^[85]. 此外发现, 当撤掉光照时, 经过光照的系统相对于未经过光照的系统仍具有更大的空穴浓度增量. 该研究不仅揭示了通过光照增强半导体材料掺杂效率的内在物理机制, 而且为克服半导体中的掺杂限制提供了一个普适的途径.

6 总结与展望

本文概述了基于密度泛函理论的第一性原理缺陷计算的基本理论和相应的修正方法, 主要涵盖以下几个方面: 1) 介绍了常用的半导体缺陷计算方法(即超晶胞法), 并总结了为解决带电缺陷计算中由周期性边界条件引入的有限超胞尺寸误差而发展的几种关键的镜像电荷修正方法, 具体包括 MP 修正、LZ 修正、FNV 修正、SCPC 修正、以及屏蔽缺陷电荷 C-SC 修正; 2) 讨论了传统凝胶模型中低维半导体中带电缺陷形成能在真空层厚度上发散的问题, 以及本课题组基于对缺陷电离物理过程的理解, 提出的转移真实态模型, 并指出它是一个与维度无关的带电缺陷计算模型; 3) 阐述了几种常见密度泛函在预测半导体带隙值时的准确度, 以及相应修正方法的提出和发展, 包括最早的剪刀算符、调节半芯 d 态上的库仑排斥能的 LDA+U 方法, 以及杂化泛函方法; 4) 介绍了用于研究光照对半导体掺杂特性影响的自洽双费米库模型, 并揭示了通过光照增强半导体材料掺杂效率的内在物理机制.

尽管基于密度泛函理论的第一性原理缺陷计算方法取得了显著进展, 但仍然面临一系列困难与挑战: 1) 在缺陷性质研究方面, 目前主要关注缺陷的形成能、浓度及离化能等, 而对于缺陷的散射与俘获特性、多声子非辐射跃迁及缺陷动力学等其他一些重要性质的研究和理解仍然较为缺乏; 2) 对

于非周期性体系, 如无序合金、非晶等, 由于其晶格缺乏平移对称性, 需要对大量不同点位的缺陷性质在给定温度下进行统计平均, 使得第一性原理缺陷计算面临计算量巨大的挑战^[86,87], 因此, 需要在保持计算准确度的前提下发展更为快捷的缺陷计算方法, 如机器学习算法; 3) 对于非平衡条件(如压强、变温、离子注入、电场等)对半导体掺杂特性的影响, 目前的研究仍处于初级阶段, 需要更深入的实验验证和理论探讨; 4) 本文介绍的缺陷计算方法主要针对半导体中的点缺陷, 然而在实际材料中除了点缺陷还存在其他缺陷类型, 包括线缺陷、面缺陷及多种缺陷复合等. 由于这些缺陷类型较复杂, 计算成本也较高, 目前人们对它们的特性尚缺乏深入认识. 随着更先进的计算模型与方法的提出、计算能力的不断提高以及理论与实验更完美的结合, 这些困难与挑战有望得以解决, 从而推动半导体物理科学的进一步发展.

参考文献

- [1] Grasser T 2012 *Microelectron. Reliab.* **52** 39
- [2] Grasser T, Kaczer B, Goes W, Reisinger H, Aichinger T, Hehenberger P, Wagner P J, Schanovsky F, Franco J, Luque M T T, Nelhiebel M 2011 *IEEE T. Electron Dev.* **58** 3652
- [3] Krishnan A T, Chancellor C, Chakravarthi S, Nicollian P E, Reddy V, Varghese A, Khamankar R B, Krishnan S 2005 *IEEE International Electron Devices Meeting, 2005. IEDM Technical Digest Arazon, USA, December 5, 2005* p4
- [4] Breitenstein O, Bauer J, Altermatt P P, Ramspeck K 2009 *Solid State Phenom.* **156 – 158** 1
- [5] Aydin E, De Bastiani M, De Wolf S 2019 *Adv. Mater.* **31** 1900428
- [6] Park J S, Kim S, Xie Z, Walsh A 2018 *Nat. Rev. Mater.* **3** 194
- [7] Bai S, Zhang N, Gao C, Xiong Y 2018 *Nano Energy* **53** 296
- [8] Jia J, Qian C, Dong Y, Li Y F, Wang H, Ghoussoob M, Butler K T, Walsh A, Ozin G A 2017 *Chem. Soc. Rev.* **46** 4631
- [9] Ulbricht R, Hendry E, Shan J, Heinz T F, Bonn M 2011 *Rev. Mod. Phys.* **83** 543
- [10] deQuilettes D W, Frohma K, Emin D, Kirchartz T, Bulovic V, Ginger D S, Stranks S D 2019 *Chem. Rev.* **119** 11007
- [11] Reshchikov M A, McNamara J D, Toporkov M, Avrutin V, Morkoç H, Usikov A S, Helava H I, Makarov Y N 2016 *Sci. Rep.* **6** 37511
- [12] Vines L, Monakhov E, Kuznetsov A 2022 *J. Appl. Phys.* **132** 150401
- [13] McCluskey M D 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 101101
- [14] Tuomisto F 2019 *Characterisation and Control of Defects in Semiconductors* (London: Institution of Engineering and Technology)
- [15] Ingebrigtsen M E, Varley J B, Kuznetsov A Y, Svensson B G, Alfieri G, Mihaila A, Badstübler U, Vines L 2018 *Appl. Phys. Lett.* **112** 042104

- [16] Venzie A, Portoff A, Valenzuela E C P, Stavola M, Fowler W B, Pearton S J, Glaser E R 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 035706
- [17] Huang H-L, Chae C, Hwang J 2022 *J. Appl. Phys.* **131** 190901
- [18] Watkins G D 1999 *Phys. Solid State* **41** 746
- [19] Willardson R K, Weber E R, Stavola M 1998 *Identification of Defects in Semiconductors* (Academic Press)
- [20] Walsh A, Butler K T 2013 *Acc. Chem. Res.* **47** 364
- [21] Le Bahers T, Rérat M, Sautet P 2014 *J. Phys. Chem. C* **118** 5997
- [22] Jain A, Shin Y, Persson K A 2016 *Nat. Rev. Mater.* **1** 15004
- [23] Freysoldt C, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Kresse G, Janotti A, Van de Walle C G 2014 *Rev. Mod. Phys.* **86** 253
- [24] Wang L 2019 *J. Semicond.* **40** 091101
- [25] Suo Z, Wang L, Li S, Luo J 2022 *J. Semicond.* **43** 112801
- [26] Cao R, Deng H X, Luo J W, Wei S H 2019 *J. Semicond.* **40** 042102
- [27] Makov G, Payne M C 1995 *Phys. Rev. B* **51** 4014
- [28] Lany S, Zunger A 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235104
- [29] Lany S, Zunger A 2009 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 084002
- [30] Freysoldt C, Neugebauer J, Van de Walle C G 2009 *Phys. Rev. Lett.* **102** 016402
- [31] da Silva M C, Lorke M, Aradi B, Farzalipour Tabriz M, Frauenheim T, Rubio A, Rocca D, Deák P 2021 *Phys. Rev. Lett.* **126** 076401
- [32] Suo Z J, Luo J W, Li S S, Wang L W 2020 *Phys. Rev. B* **102** 174110
- [33] Baraff G A, Schlüter M 1984 *Phys. Rev. B* **30** 3460
- [34] Anisimov V I, Zaanen J, Andersen O K 1991 *Phys. Rev. B* **44** 943
- [35] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2006 *J. Chem. Phys.* **124** 219906
- [36] Heyd J, Scuseria G E, Ernzerhof M 2003 *J. Chem. Phys.* **118** 8207
- [37] Fuchs F, Furthmüller J, Bechstedt F, Shishkin M, Kresse G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 115109
- [38] Komsa H P, Rantala T T, Pasquarello A 2012 *Phys. Rev. B* **86** 045112
- [39] Leslie M, Gillan N J 1985 *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 973
- [40] Castleton C W M, Höglund A, Mirbt S 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035215
- [41] Hine N D M, Frensch K, Foulkes W M C, Finnis M W 2009 *Phys. Rev. B* **79** 024112
- [42] Murphy S T, Hine N D M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 094111
- [43] Kumagai Y, Oba F 2014 *Phys. Rev. B* **89** 195205
- [44] Freysoldt C, Neugebauer J 2018 *Phys. Rev. B* **97** 205425
- [45] 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
- [46] 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
- [47] Richter N A, Sicolo S, Levchenko S V, Sauer J, Scheffler M 2013 *Phys. Rev. Lett.* **111** 045502
- [48] 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
- [49] Godby R W, Schlüter M, Sham L J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2415
- [50] Mori-Sánchez P, Cohen A J, Yang W 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 146401
- [51] Janotti A, Van de Walle C G 2007 *Phys. Rev. B* **76** 165202
- [52] Clark S J, Robertson J 2010 *Phys. Status* **248** 537
- [53] Zanolli Z, Fuchs F, Furthmüller J, von Barth U, Bechstedt F 2007 *Phys. Rev. B* **75** 245121
- [54] Perdew J P 2009 *Int. J. Quantum Chem.* **28** 497
- [55] Perdew J P, Levy M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1884
- [56] Sham L J, Schlüter M 1983 *Phys. Rev. Lett.* **51** 1888
- [57] Wang L W 2001 *Appl. Phys. Lett.* **78** 1565
- [58] Zhang G, Canning A, Grønbæk-Jensen N, Derenzo S, Wang L W 2013 *Phys. Rev. Lett.* **110** 166404
- [59] Kang J, Wang L W 2022 *Phys. Rev. Appl.* **18** 064001
- [60] Zhang S B, Wei S H, Zunger A 2001 *Phys. Rev. B* **63** 075205
- [61] Zhang S B 2002 *J. Phys. : Condens. Matter* **14** R881
- [62] Van de Walle C G, Neugebauer J 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3851
- [63] Wei S H, Zunger A 1988 *Phys. Rev. B* **37** 8958
- [64] Janotti A, Van de Walle C G 2010 *Phys. Status* **248** 799
- [65] Cococcioni M, de Gironcoli S 2005 *Phys. Rev. B* **71** 035105
- [66] Boonchun A, Lambrecht W R L 2010 *Phys. Status* **248** 1043
- [67] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 1372
- [68] Muscat J, Wander A, Harrison N M 2001 *Chem. Phys. Lett.* **342** 397
- [69] Perdew J P, Ernzerhof M, Burke K 1996 *J. Chem. Phys.* **105** 9982
- [70] Cai X, Zhang P, Wei S H 2019 *J. Semicond.* **40** 092101
- [71] Deák P, Aradi B, Frauenheim T, Janzén E, Gali A 2010 *Phys. Rev. B* **81** 153203
- [72] Davies G, Hamer M F, Price W C 1997 *Proceed. of the Royal Soc. London. A. Math. and Phys. Sci.* **348** 285
- [73] Komsa H P, Pasquarello A 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075207
- [74] Blakemore J S 1982 *J. Appl. Phys.* **53** R123
- [75] Lin L 2016 *J. Chem. Theory Comput.* **12** 2242
- [76] Bang J, Sun Y Y, Abtew T A, Samanta A, Zhang P, Zhang S B 2013 *Phys. Rev. B* **88** 035134
- [77] Bryan Z, Bryan I, Gaddy B E, Reddy P, Hussey L, Bobea M, Guo W, Hoffmann M, Kirste R, Tweedie J, Gerhold M, Irving D L, Sitar Z, Collazo R 2014 *Appl. Phys. Lett.* **105** 222101
- [78] Male J, Agne M T, Goyal A, Anand S, Witting I T, Stevanović V, Snyder G J 2019 *Mater. Horiz.* **6** 1444
- [79] Cai X, Luo J, Li S, Wei S, Deng H 2022 *Phys. Rev. B* **106** 214102
- [80] Harper R L, Hwang S, Giles N C, Schetzina J F, Dreifus D L, Myers T H 1989 *Appl. Phys. Lett.* **54** 170
- [81] Fujita S, Fujita S 1992 *J. Cryst. Growth* **117** 67
- [82] Simpson J, Hauksson I, Wang S Y, Stewart H, Prior K A, Cavenett B C 1993 *Physica B* **185** 164
- [83] Li X, Zhang B, Zhu H, Dong X, Xia X, Cui Y, Huang K, Du G 2008 *Appl. Surf. Sci.* **254** 2081
- [84] Bryan Z, Hoffmann M, Tweedie J, Kirste R, Callsen G, Bryan I, Rice A, Bobea M, Mita S, Xie J, Sitar Z, Collazo R 2012 *J. Electron. Mater.* **42** 815
- [85] Klump A, Hoffmann M P, Kaess F, Tweedie J, Reddy P, Kirste R, Sitar Z, Collazo R 2020 *J. Appl. Phys.* **127** 045702
- [86] Ning F, Huang J, Kang J 2023 *Phys. Rev. Appl.* **19** 054046
- [87] Yang J, Wei S H 2019 *Chin. Phys. B* **28** 086106

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

A review of first-principles calculation methods for defects in semiconductors*

Li Chen-Hui¹⁾# Zhang Chen¹⁾# Cai Xue-Fen¹⁾ Zhang Cai-Xin¹⁾
 Yuan Jia-Yi¹⁾ Deng Hui-Xiong^{1)2)†}

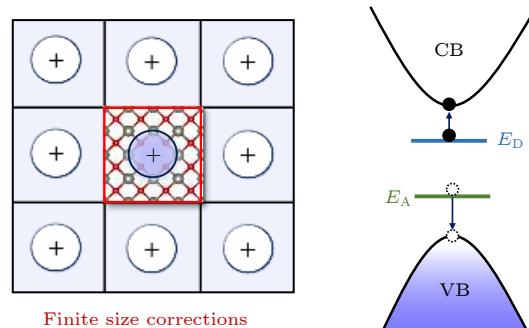
1) (*State Key Laboratory of Superlattices and Microstructures, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

2) (*Center of Materials Science and Optoelectronics Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 13 December 2023; revised manuscript received 4 January 2024)

Abstract

Doping and defect control in semiconductors are essential prerequisites for their practical applications. First-principles calculations of defects based on density functional theory offer crucial guidance for doping and defect control. In this paper, the developments in the theoretical methods of first-principles semiconductor defect calculations are introduced. Firstly, we introduce the method of calculating the defect formation energy and finite-size errors to the formation energy caused by the supercell method. Then, we present corresponding image charge correction schemes, which include the widely used post-hoc corrections (such as Makov-Payne, Lany-Zunger, Freysoldt-Neugebauer-van de Walle schemes), the recently developed self-consistent potential correction which performs the image charge correction in the self-consistent loop for solving Kohn-Sham equations, and the self-consistent charge correction scheme which does not require an input of macroscopic dielectric constants. Further, we extend our discussion to charged defect calculations in low-dimensional semiconductors, elucidate the issue of charged defect formation energy divergence with the increase of vacuum thickness within the jellium model and introduce our theoretical model which solves this energy divergence issue by placing the ionized electrons or holes in the realistic host band-edge states instead of the virtual jellium state. Furthermore, we provide a brief overview of defect calculation correction methods due to the DFT band gap error, including the scissors operator, LDA+U and hybrid functionals. Finally, in order to describe the calculation of defect formation energy under illumination, we present our self-consistent two-Fermi-reservoir model, which can well predict the defect concentration and carrier concentration in the Mg doped GaN system under illumination. This work summarizes the recent developments regarding first-principles calculations of defects in semiconducting materials and low-dimensional semiconductors, under whether equilibrium conditions or non-equilibrium conditions, thus promoting further developments of doping and defect control within semiconductors.



Keywords: defect calculation in semiconductors, image charge correction, defect physics in low-dimensional semiconductors, non-equilibrium doping

PACS: 61.82.Fk, 71.15.Mb, 71.20.Nr, 71.55.-i

DOI: [10.7498/aps.73.20231960](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231960)

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2020YFB1506400) and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12204471).

These authors contributed equally.

† Corresponding author. E-mail: hxdeng@semi.ac.cn

专题: 缺陷与掺杂对物性的调控

元素掺杂对储氢容器用高强钢性能影响的第一性原理和分子动力学模拟^{*}

胡庭赫 李直昊 张千帆[†]

(北京航空航天大学材料科学与工程学院, 北京 100191)

(2023 年 10 月 31 日收到; 2024 年 1 月 6 日收到修改稿)

高压气态储氢是当前氢能储运的重要方式, 而高强钢材料则是储氢容器主要采用的材料之一。然而, 其内部杂质元素和固有缺陷常导致其力学性能下降, 从而降低了容器的承压能力和存储寿命。目前元素掺杂对于高强度钢力学性能的影响机制尚不完全明确, 基于此, 本文应用第一性原理计算模拟方法研究了 Fe-M 及 Fe-C-M ($M = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Mo}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Pb}$) 体系中元素掺杂对其机械性能的影响。结果表明, Mn 掺杂使得高强钢的弹性模量、体模量和剪切模量等增强, 而其余元素的引入均使得高强钢的 3 种模量减弱, 其中非过渡金属元素对 3 种模量的影响大于过渡金属元素。电子结构分析表明, 过渡金属元素与 Fe 晶格有着更好的相容性。分子动力学模拟结果进一步显示 H 原子的注入显著地破坏了 Fe 多晶掺杂 C, Cr, Mn 元素体系的晶格有序性, 而 Cr 元素的掺入则可以显著提升体系的位错密度。综上, 本文探究了掺杂元素对单晶和多晶 Fe 力学性能的影响, 对 Fe 基材料掺杂及缺陷对强度影响的机理研究具有较强的指导意义。

关键词: 第一性原理, 分子动力学, 力学性能, 晶体缺陷

PACS: 71.15.Pd, 71.15.Mb, 62.25.-g, 81.40.Np

DOI: [10.7498/aps.73.20231735](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231735)

1 引言

高压气态储氢是如今车载储氢和加氢站广泛使用的手段之一。对储氢容器而言, 以高强钢为内壁的金属容器具有成本较低、技术较为成熟、储存氢气压力较大(可达 70 MPa)的优势, 足以胜任绝大部分储氢需求, 因此在实际应用中占有重要地位。然而, Fe 晶体中存在的缺陷和掺杂元素作用以及高纯度氢气的环境导致的氢脆现象等使得高强钢在使用过程中容易发生断裂, 具有一定的安全隐患。从掺杂元素角度讲, 钢中残余的一些有害元素容易使晶格的稳定性变差, 并使材料的强度降低; 从氢脆方面来看, 氢分子因其极小的体积而容易向容器内壁中渗透, 且容易在晶界发生富集, 因此极

易造成晶界的断裂^[1-4]。因此, 研究多种元素(主要为 Cr, Mo, Mn)和高压氢环境对材料性能影响的机制并在此基础上进一步提高 Fe 基储氢容器材料的力学性能, 是当今的重要研究方向。

Fe 晶体的塑性变形性能与掺杂元素种类和内部缺陷类型密切相关^[5]。当前主流的实验研究手段包括检测实验和力学实验。前者主要是通过扫描电子显微镜、透射电子显微镜、电子背散射衍射等表征技术对晶体内部结构进行观测, 以探明体系受掺杂元素影响导致的结构变化, 如 Chen 等^[6]研究了 Sb 元素对 2.25Cr-1Mo 钢高温塑性的影响, 透射电子显微镜能谱分析表明 Sb 在晶界处大量偏聚从而导致材料抗高温蠕变性能下降。后者则包括载荷拉伸、慢速率拉伸、压痕试验、微悬臂梁弯曲等多种试验方法, 常用于检测材料的氢脆敏感性以及发生

* 河北省科技重大专项(批准号: 22284402Z) 和北京市自然科学基金(批准号: 2192029)资助的课题。

† 通信作者。E-mail: qianfan@buaa.edu.cn

氢脆的阈值。然而,当氢同时与高强钢中不同尺度的缺陷共同作用时,其机制也会存在差异或协同作用^[7],需要更精确的微观表征方法才能深入分析其机理。计算模拟方法可以从微观和介观等尺度出发对材料内部晶体结构进行模拟,是研究晶体中电子结构和缺陷演化模式强有力的工具。多年来,学者们对金属性能受晶体缺陷的作用机制进行了系统研究,从理论上阐述了掺杂元素和高压氢环境对材料力学性能的影响。在这些计算模拟方法中,第一性原理方法能够对掺杂体系的电子结构、力学性能、成键形态、结构稳定性等进行准确模拟,从而在原子尺度上实现对缺陷元素和氢元素相互作用的理论诠释。例如,Chatterjee等^[8]对FeNi合金在Ni元素不同掺杂浓度、不同掺杂位置下的相对稳定性进行了基于DFT+U的计算分析,发现Ni掺杂bcc结构Fe的稳定性关键取决于Ni在Fe基体中的分布状态;Xiong等^[9]通过计算H原子在bcc-Fe(1 0 0)表面以及不同元素掺杂后表面的吸附和渗透过程,指出Mn, Cr, V元素掺杂形成合金表面后能降低H原子的吸附稳定性与覆盖率,是抑制H元素渗透的理想合金掺杂元素。文平等^[10]探讨了合金钢中Cr, Mo, Ni原子与铁素体 α -Fe(C)的作用,发现Cr能够强化晶胞并增强体系的稳定性,对增强铁素体机械性能帮助较大;Mo虽然能强化晶胞,但其强烈的反键作用却使晶胞的稳定性大大降低。王明军等^[11]则证明了Cr, Mo元素在奥氏体中有稳定晶胞的作用,Ni则有着强烈的反键作用。同时,应用介观尺度计算模拟方法可以研究不同的掺杂元素下晶体缺陷对强度和晶格活动的影响。Ye等^[5]研究了Fe-Cr-Al高熵合金材料的单轴拉伸性能,结果表明Cr和Al元素的存在促进了缺陷和非晶结构的生成,从而导致了合金杨氏模量和极限拉伸应力的降低。Zhou等^[12]通过分子动力学方法建立了H原子在纳米晶Fe中扩散的理论模型,并指出在三重晶界对H的捕获效应下,H的扩散有所减缓。由上可见,近年来采用第一性原理和分子动力学方法对掺杂体系的研究取得了较大成功,然而有关Fe中存在的微量As, Sb, Bi, Sn, Pb等元素对材料强度的影响并不多见。

本文意在对Fe基材料中掺杂元素对材料力学性能的影响进行系统性探究,同时借助第一性原理和分子动力学模拟手段提出力学性能改变的内在

机制。采用第一性原理方法计算了Fe-M二元体系及Fe-C-M三元体系($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Mn}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}, \text{Sn}, \text{Pb}$)在不同 M 金属浓度下的体模量、剪切模量、杨氏模量及泊松比,发现Cr, Mo, Mn等过渡金属元素掺杂对Fe单晶的3种模量有着加强作用,而As, Sb等非过渡族元素掺杂则相反;通过计算各个体系的电子结构,发现过渡金属元素与Fe单晶形成的体系中存在更强的成键,因此对体系的上述3种模量有着稳定或提升的作用;非过渡金属元素与Fe单晶形成的体系中成键更弱,因此对体系的3种模量有着降低的作用。H原子的注入则会加剧体系的失稳,从而降低体系的弹性性能也会使得体系的3种模量降低。同时,采用分子动力学方法,分别计算了主要掺杂元素(C, Cr, Mn)以及氢的注入对Fe多晶的拉伸性能(应力-应变曲线)、杨氏模量的影响。通过引入不同种类的位错及模拟位错条件下多晶中原子的演化模式,模拟了元素在晶界处的富集,模拟结果表明H原子对晶格具有较大的破坏作用,以及Fe-Cr固溶体中较高的位错密度带来了较好的力学性能。

2 计算方法

2.1 第一性原理计算方法

应用VASP(Vienna *ab-initio* simulation package)^[13]软件包进行第一性原理计算模拟研究。在广义梯度近似(GGA)框架下,采用Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联势^[14]和投影缀加平面波(PAW)方法。为了保证计算的收敛性,平面波截断能选取为500 eV,结构优化过程中,原子位置进行完全弛豫,电子自洽计算的能量收敛判据为 10^{-5} eV,原子间作用力收敛标准为0.01 eV/Å。布里渊区积分的 k 点取样采用Monkhorst-Pack的撒点方式, k 点网格取为 $3\times 3\times 3$ 。对于Fe-M体系和Fe-C-M体系,均采用128原子的 α -Fe模型,对每种金属元素采用约1%, 3%, 5%的浓度进行计算模拟。对于Fe-C-M体系,向超胞中引入1个C原子。

利用弹性常数矩阵计算体模量 B 、剪切模量 G 及杨氏模量 E 的算法如下。采用Voigt-Reuss-Hill模型,其中Voigt模型下和Reuss模型下的体模量 B 和剪切模量 G 分别如(1a)式和(1b)式所示:

$$\begin{aligned} B_V &= \frac{1}{9} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2(C_{12} + C_{13} + C_{23})], \\ G_V &= \frac{1}{15} [C_{11} + C_{22} + C_{33} + 3(C_{44} + C_{55} + C_{66}) \\ &\quad - (C_{12} + C_{13} + C_{23})], \end{aligned} \quad (1a)$$

$$\begin{aligned} B_R &= \Delta [C_{11}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) + C_{22}(C_{33} - 2C_{13}) \\ &\quad - 2C_{33}C_{12} + C_{12}(2C_{23} - C_{12}) \\ &\quad + C_{13}(2C_{12} - C_{13}) + C_{23}(2C_{13} - C_{23})]^{-1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_R &= 15 \left\{ \frac{4}{\Delta} [C_{11}(C_{22} + C_{33} + C_{23}) + C_{22}(C_{33} \right. \\ &\quad + C_{13}) + C_{33}C_{12} - C_{12}(C_{23} + C_{12}) \\ &\quad - C_{13}(C_{12} + C_{13}) - C_{23}(C_{13} + C_{23})] \\ &\quad \left. + 3(C_{44}^{-1} + C_{55}^{-1} + C_{66}^{-1}) \right\}^{-1}, \end{aligned} \quad (1b)$$

$$\begin{aligned} \Delta &= C_{13}(C_{12}C_{23} - C_{13}C_{22}) + C_{23}(C_{12}C_{13} \\ &\quad - C_{23}C_{11}) + C_{33}(C_{11}C_{22} - C_{12}^2). \end{aligned} \quad (1c)$$

式中 C_{ij} 为弹性矩阵的矩阵元. 取各自模型中 B 和 G 的均值作为最终采用值, 并依据 (2) 式计算得到杨氏模量:

$$E = \frac{9BG}{3B+G}. \quad (2)$$

2.2 分子动力学模型和计算方法

除了采用第一性原理方法对单晶体的力学性能和成键性质进行模拟之外, 还采用分子动力学模拟方法对不同元素构成的多晶体系进行介观尺度的模拟. 模拟采用 LAMMPS^[15] 软件进行, 多晶体模型采用 SPaMD Studio 软件^[16] 构建. 应用不同的势函数模拟不同体系及不同种类原子间的相互作用. 采用 Starikov 等^[17] 开发的 Angular Dependent Potential 描述 Fe-Cr-H, Fe-Cr, Fe-H 体系中的相互作用, Fe-C 体系采用 Hepburn 和 Ackland^[18] 开

发的 EAM/FS 势进行模拟. Fe-Mn 体系则采用 Kim 等^[19] 开发的 MEAM 势函数进行模拟. 上述势函数在模拟材料的力学性能方面均具有较好的适用性.

为了模拟介观尺度下晶格和界面的运动方式, 构建了由一系列随机取向的晶粒构成的 Fe 多晶基体. 生成晶粒时, 随机生成距离大于规定值的 Voronoi 节点, 晶粒即是 Voronoi 节点间垂直平分面构成的闭包. 基体模型为边长 150 Å 的立方体, 晶界宽度约为 2.5 Å, 模型包含约 290000 个原子; 每个晶粒内部为晶格常数 $a = 2.863$ Å 的体心立方格子, 如图 1(b) 所示. 为避免尺寸效应的影响, 3 个方向均采取周期性边界条件. 为便于不同体系之间对比研究结果, 所有体系均采用同一 Fe 基体, 通过在晶界附近随机替换或空位掺杂的方式, 构建具有一系列浓度梯度的 Fe-Cr, Fe-Mn 置换固溶体和 Fe-C, Fe-H 间隙固溶体.

模拟过程中, 首先采用共轭梯度法进行结构优化; 然后, 在 NPT 系综下用 Nosé-Hoover 热浴^[20] 在 300 K 下弛豫 35 ps; 弛豫结束后, 在 NVT 系综下进行 z 方向的拉伸, 拉伸载荷取 0.2 fs⁻¹, 拉伸过程进行 40 ps. OVITO^[21] 和 SPaMD Visualiser 软件被用于可视化, 并采用局部晶体取向 (local crystallographic orientation, LCO) 和位错分析 (dislocation analysis, DXA) 方法进行晶界、取向和内部位错的识别.

3 结果与讨论

3.1 第一性原理计算合金的生成焓及力学性质

首先, 考察不同掺杂体系中掺杂元素的引入对晶格常数及生成焓的影响. 采用第一性原理计算方法, 对 Fe- M ($M = \text{Cr, Mo, Mn, As, Sb, Bi, Sn, Pb}$)

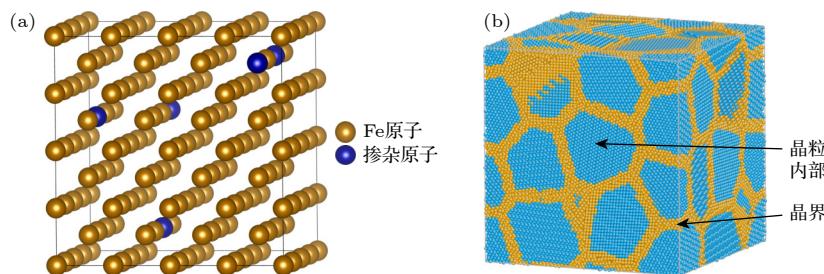


图 1 (a) 5% 浓度的替换掺杂的 BCC 单晶 Fe 超胞模型; (b) 边长为 150 Å 的多晶 Fe 模型, 不同颜色用来区分晶粒内部和晶界处的原子
Fig. 1. (a) Fe supercell of BCC single crystal, 5% substitutional solution; (b) a polycrystalline Fe model with a side length of 150 Å, where different colours indicate atoms at the boundary and inside grains.

二元体系和 Fe-C-M 三元体系的基态晶格结构进行计算, 得到不同掺杂体系的优化晶格参数 a , b , c 和生成焓 $\Delta H_{D,q}$. 生成焓依照 (3) 式计算:

$$\begin{aligned}\Delta H_{D,q} &= E_{\text{Fe-doping}} - E_{\text{Fe-Fe}} \\ &= E_{\text{D,q}} - E_{\text{H}} - n(\mu'_{\text{Fe}} - \mu_{\text{Fe}}) + m\mu'_{\text{Fe}} - m\mu_M,\end{aligned}\quad (3)$$

其中 $E_{\text{D,q}}$ 是掺杂后超胞总能, E_{H} 是纯 bcc-Fe 总能, n 表示缺陷处增加(为正)、减少(为负)的相应原子数目, μ_{Fe} 和 μ'_{Fe} 分别表示纯 Fe 及掺杂后体系中 Fe 原子的化学势, m 表示替换的原子个数, μ_M 为相应元素单质晶体的化学势. 通过晶体的生成焓 $\Delta H_{D,q}$ 则可判断体系的稳定性以及固溶体形成的难易程度, $\Delta H_{D,q}$ 为负表示置换、间隙掺杂相对容易进行, $\Delta H_{D,q}$ 为正则表示掺杂过程难以自发进行. 这一公式被广泛应用并得到了诸多研究者的认可 [22–24]. 我们系统模拟了不同掺杂元素及不同掺杂浓度下所得的晶格参数及生成焓, 结果如表 1 所列.

由表 1 可见, 除掺 Mn 元素的体系以外, 其他元素的掺杂体系晶格常数都有随掺杂浓度增加而上升的趋势. 其中 Cr, Mo 等元素对晶格畸变程度的影响较小, 约 0.25%, 而 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素对晶格常数的影响程度则最高可达 1.26%. 从各元素的离子半径来看, Cr, Mo, Mn 等过渡金属元素与 Fe 离子半径相差较小, 因此引起的晶格畸变较小; 而 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素的离子半径与 Fe 相差较大, 因此引起的晶格畸变也较大, 从而更利于缺陷的形成. 从表 1 可以看出, 掺杂浓度为 3% 时, Fe 与 Cr, Mo, Mn 形成的体系的生成焓的绝对值均小于 1 eV, 而与其余元素形成体系的生成焓则大于 1 eV. 同等浓度下, Fe 与过渡金属元素形成的掺杂体系的生成焓的值普遍比 Fe 与 IVA, VA 等非过渡族元素形成的掺杂体系更负, 可见 IVA, VA 族元素与 Fe 晶体的相容性相比于过渡金属元素较弱, 固溶体系更难形成, 引起较大的晶格畸变, 因而导致晶体力学性能的降低.

为了对不同掺杂体系的强度进行模拟, 在确定微观结构的基础上, 计算了各个晶体体系的弹性常数矩阵, 并计算了杨氏模量 E 、体模量 B 、剪切模量 G 等各向异性特征参数, 其中体模量 B 和剪切模量 G 通常用于反映材料抵抗压缩变形和剪切变形的能力, 杨氏模量 E 同样用于描述材料的整体

形变能力. 得到各个元素不同掺杂含量下的单晶体杨氏模量如图 2(a)–(d) 所示. 可见随着掺杂浓度的提升, Fe 掺杂 As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素体系的 3 种模量均有所下降, 掺杂浓度 1% 时比纯 Fe 约下降 4%, 掺杂浓度高至 5% 时, 各体系的体模量 B 和杨氏模量 E 比纯 Fe 下降了 10%–20%, 而剪切模量 G 则下降了 10%–30%. Fe-Cr 与 Fe-Mo 体系的模量则仅下降 1%–2%; Fe-Mn 体系的剪切模量和杨氏模量相比纯 Fe 有 2%–4% 的上升, 这也与前述过渡金属元素对固溶体晶格的影响较小的结果相同. 随后, 计算了 Fe 间隙掺杂 C 后再置换掺杂上述 IVA, VA 族元素的体系的各项力学常数如图 2(e)–(h) 所示.

与单晶 Fe 相比, 引入间隙 C 原子后产生的晶格畸变致使体系的杨氏模量 E 、体模量 B 、剪切模

表 1 Fe-M 体系的晶格参数 a , b 和 c , 以及 Fe-M 体系和 Fe-C-M 掺杂体系的形成能 $\Delta H_{D,q}$ 和 $\Delta H_{C,D,q}$
Table 1. Lattice parameters of Fe-M systems, and formation energy of Fe-M and Fe-C-M systems.

掺杂/%	$a/\text{\AA}$	$b/\text{\AA}$	$c/\text{\AA}$	$\Delta H_{D,q}/\text{eV}$	$\Delta H_{C,D,q}/\text{eV}$
Cr	2.831	2.831	2.831	-0.168	0.565
	2.834	2.835	2.835	-0.456	0.690
	2.838	2.837	2.838	-0.721	0.863
Mo	2.834	2.834	2.834	0.001	0.738
	2.841	2.842	2.841	0.009	1.174
	2.849	2.848	2.850	-0.003	1.603
Mn	2.830	2.830	2.830	0.232	0.964
	2.829	2.830	2.829	0.756	1.307
	2.829	2.829	2.828	0.993	1.711
As	2.832	2.832	2.832	-0.387	0.335
	2.837	2.837	2.836	-1.173	0.023
	2.842	2.843	2.842	-1.983	-0.269
Sb	2.836	2.836	2.836	0.433	1.169
	2.851	2.850	2.849	1.233	3.165
	2.864	2.868	2.863	1.807	4.969
Bi	2.839	2.839	2.839	2.125	2.864
	2.862	2.859	2.858	6.156	7.641
	2.878	2.885	2.878	9.758	11.807
Sn	2.836	2.836	2.836	0.613	1.357
	2.851	2.850	2.850	1.663	3.181
	2.864	2.868	2.864	2.452	4.797
Pb	2.839	2.839	2.839	2.233	2.976
	2.860	2.857	2.858	6.412	7.613
	2.875	2.880	2.877	10.206	11.695

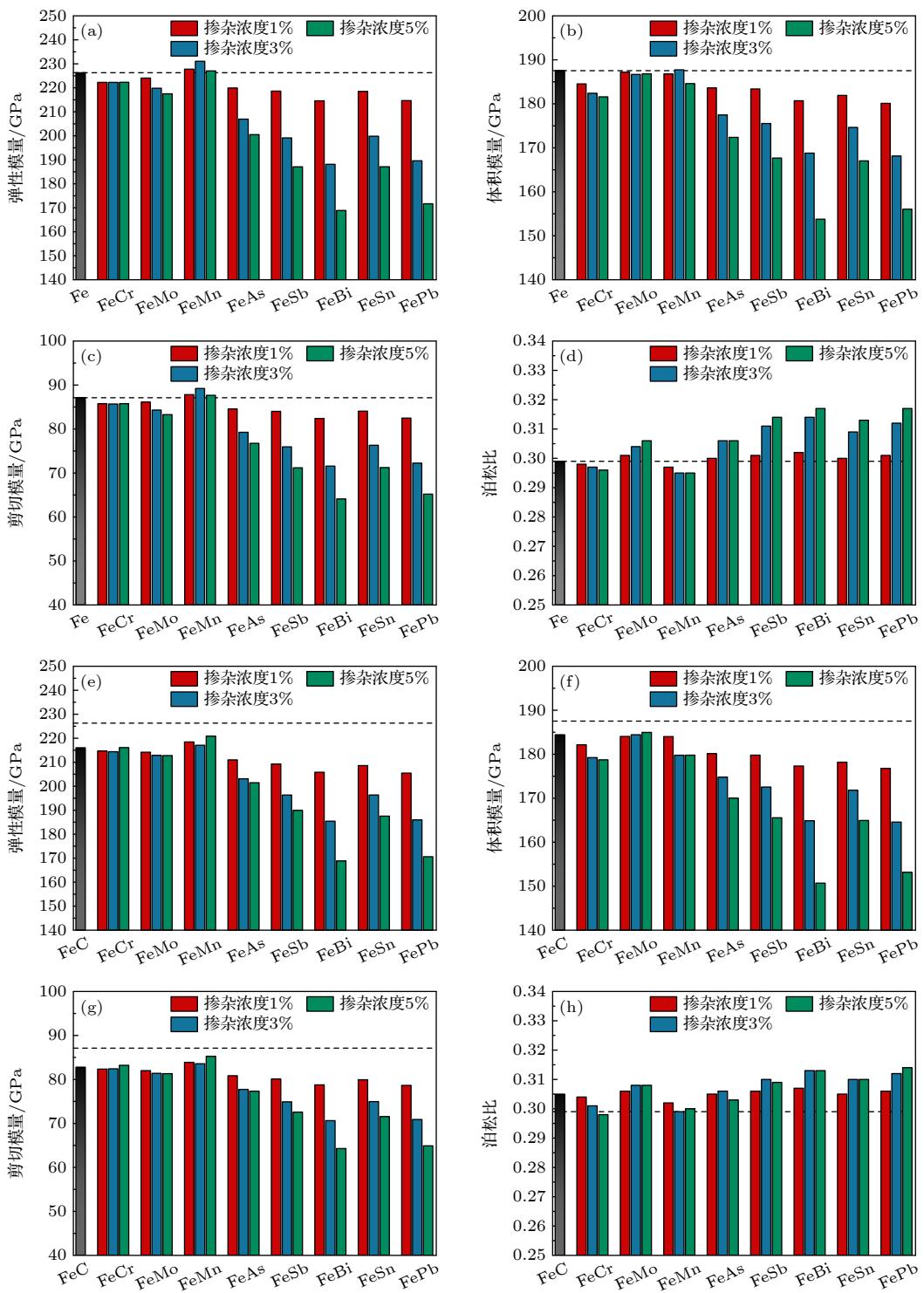


图 2 (a)–(d) Fe-*M* 体系、(e)–(h) Fe-C-*M* 体系不同 *M* 种类及浓度下的弹性模量、体模量、剪切模量和泊松比, 虚线表示纯铁体系对应的数值

Fig. 2. Young's moduli, bulk moduli, shear moduli and Poisson's ratio for (a)–(d) Fe-*M* systems and (e)–(h) Fe-C-*M* systems with different *M* species and concentrations. Dotted line represents moduli and Poisson's ratio of pure Fe systems.

量 G 均出现不同程度的下降, 泊松比则提高了 2%; 再引入其他置换元素后, 得到的 Fe-C-*M* 体系 3 种模量变化规律与 Fe-*M* 体系相似, 掺杂浓度提高至 5% 时, 对于过渡金属元素 Cr, Mo, Mn 的掺杂体系, 模量变化幅度仍小于 4%; 而 IVA, VA 族

元素 As, Sb, Bi, Sn, Pb 的掺杂体系模量下降达 5%—22%。综合生成焓、力学常数结果可知, As, Sb, Bi, Sn, Pb 等 IVA, VA 族元素与 Fe, Fe-C 体系形成的固溶体系均较难生成, 且其模量随掺杂浓度提升而大幅降低; Cr, Mo, Mn 等元素与 Fe, Fe-

C 体系的相容性较好, 且能在一定程度上稳定甚至提升原体系的力学性能.

3.2 第一性原理计算合金的电子结构

为了进一步阐明不同掺杂元素对力学性能的改变及其作用机制, 从电子及成键角度对各个

体系进行研究. 图 3(a)–(h) 给出了计算得到的 5% M 浓度下不同体系的分波态密度图 (partial density of state). Cr, Mo, Mn 等过渡金属元素的价电子为 d 电子, 其大部分分布在 -6–6 eV 的能量区间内, 且电子态呈现尖峰分布. 这说明这类原子的电子态较为局域, 受到晶格周期性势场产生的

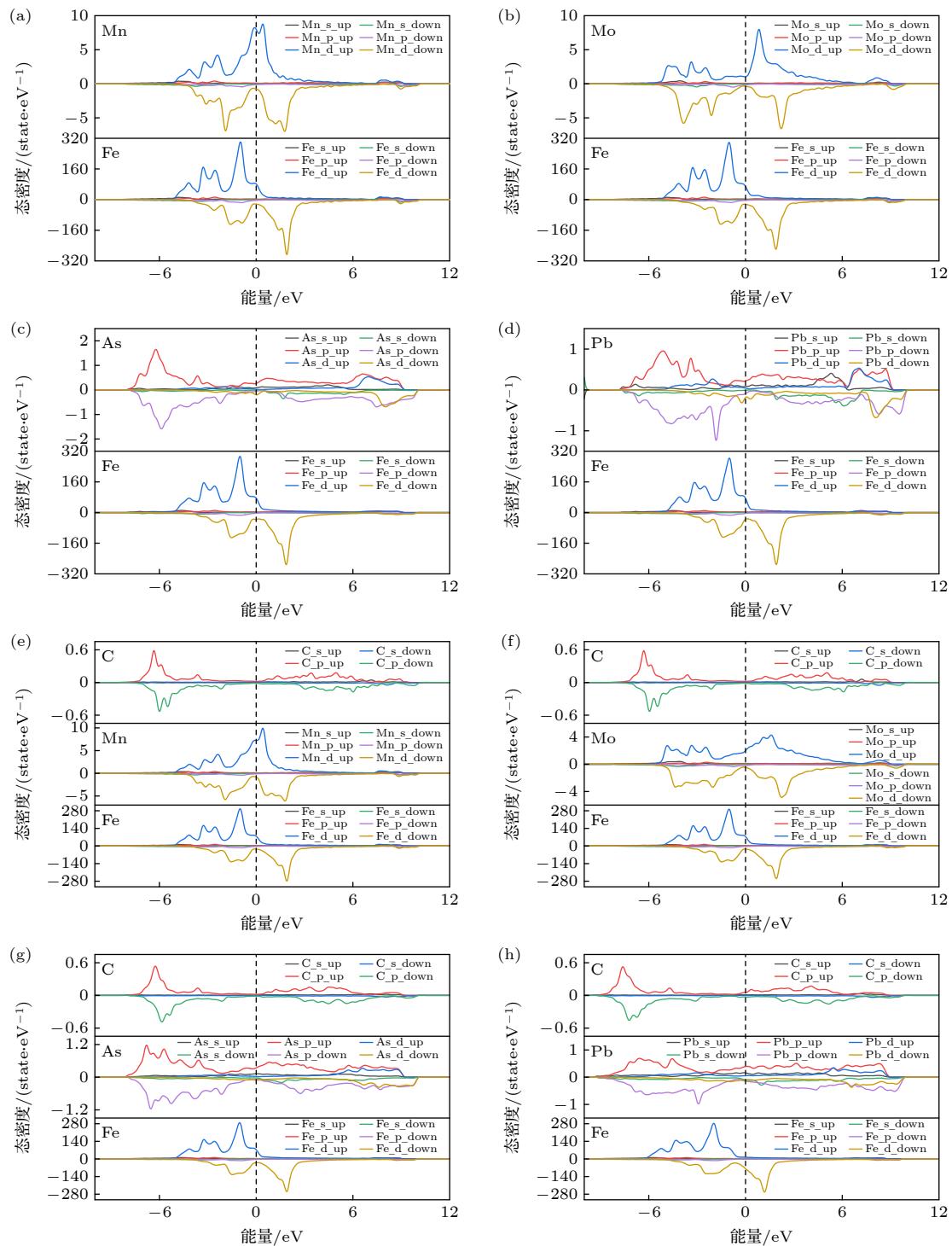


图 3 (a)–(d) Fe-Mn, Fe-Mo, Fe-As 以及 Fe-Pb 体系的分波态密度; (e)–(h) Fe-C-Mn, Fe-C-Mo, Fe-C-As 以及 Fe-C-Pb 体系的分波态密度

Fig. 3. PDOS of (a) Fe-Mn, (b) Fe-Mo, (c) Fe-As, (d) Fe-Pb, (e) Fe-C-Mn, (f) Fe-C-Mo, (g) Fe-C-As, (h) Fe-C-Pb systems.

色散关系较为平坦,能带较窄。同时,掺杂原子的d轨道和Fe元素的d轨道重叠电子较大,产生了潜在的成键情况,因此导致这些元素掺杂下的弹性模量上升,如图3(a), (b)的Fe-Mn, Fe-Mo体系所示。而与这些过渡族金属元素的掺杂不同,As, Sb, Bi, Sn, Pb的掺杂呈现负面效果。这些非过渡族金属元素的价电子是5p或6p电子,在导带区域和价带区域呈现双峰分布,被占据的区域所处的能量空间较深,往往在-5 eV以下,在这一区域Fe的d电子分布的较少,也因此成键情况较少,如图3(c), (d)的Fe-As, Fe-Pb体系所示。所形成的置换固溶体受晶格的影响更为强烈,所以弹性模量呈现随浓度上升而下降的趋势。

除上述的元素外,还考虑了氢原子的注入对单晶Fe-C体系电子性质的影响。图4(a)–(d)给出了C浓度1%, H浓度分别为0, 2%, 4%和6%时的Fe-C-H体系中C, H, Fe原子各自的分波态密度图。H原子的态密度主要集中在-7 eV的位置,H数量越多,电子在该区间就越聚集。但是在Fe-C-H体系中,H原子与其他原子之间几乎不存在成键作用,在体系中不产生强烈的电子交换,因此无法以价键形式为合金的力学强度提供增强。随着

H原子数量的增多,局域的电子态增多,反而会加剧材料的失稳,这也是H原子注入导致合金强度下降的电子结构机制。

3.3 分子动力学计算多晶的弹性模量和拉伸性能

进一步在介观尺度上计算掺杂元素对多晶Fe的弹性模量和拉伸性能的影响。依据现有的势函数,选取Fe-H, Fe-C, Fe-Cr, Fe-Mn四个多晶体系进行弹性模拟。首先,采用基于经验势的分子动力学方法计算了多晶体的弹性常数矩阵 C_{ij} ,由(1)式和(2)式得到不同掺杂体系下的杨氏模量数值,绘制杨氏模量随掺杂浓度的变化图如图5所示。由图5(a), (b)可知,当Fe-C体系中C原子浓度在0.5%—4.70%之间,Fe-C体系的弹性模量随着C含量的增大呈现总体上升的趋势;Fe-H体系中H含量在0.07%—1.02%之间时,体系的弹性模量则随着H含量的增大呈现总体下降的趋势。图5(c)表明,随着Cr浓度的升高,Fe-Cr体系的杨氏模量持续上升,当Cr浓度由0.51%上升到3.31%时,体系的杨氏模量约有0.8%的提升。图5(d)则表明Fe-Mn体系中,当Mn的浓度升高时,Fe-Mn体系的杨氏模量总体上呈现下降趋势。

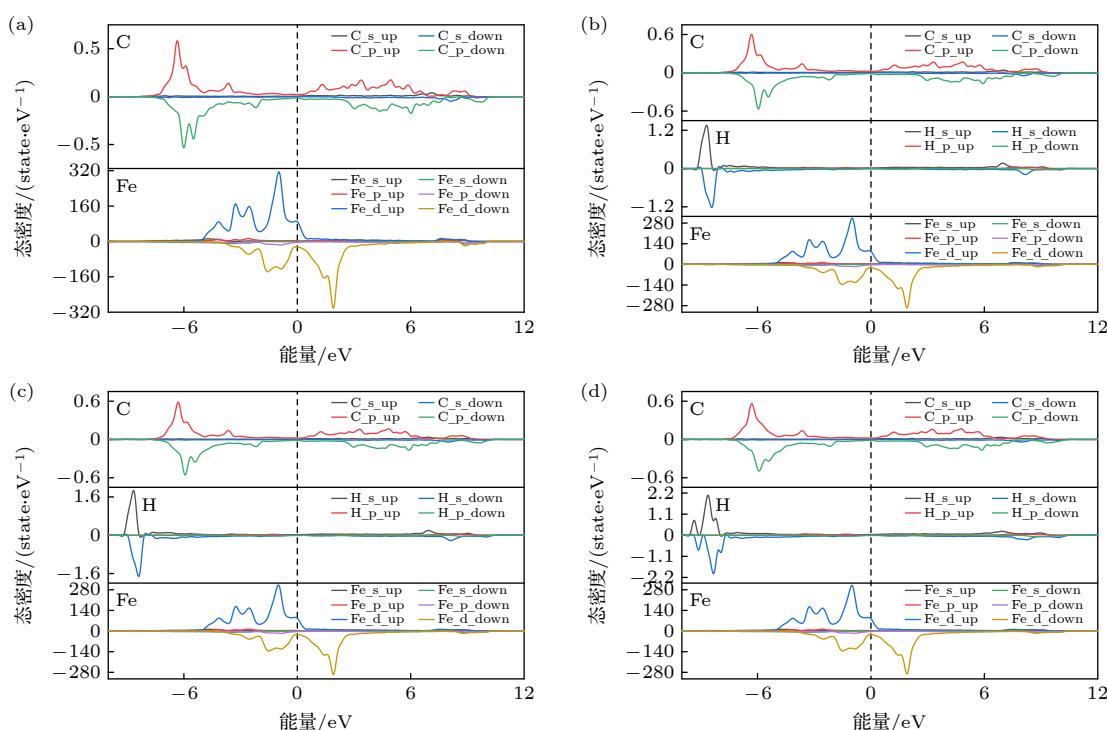


图4 (a)–(d) 不同H浓度下Fe-C-H体系的分波态密度

Fig. 4. (a)–(d) PDOS of Fe-C-H systems under different H concentrations.

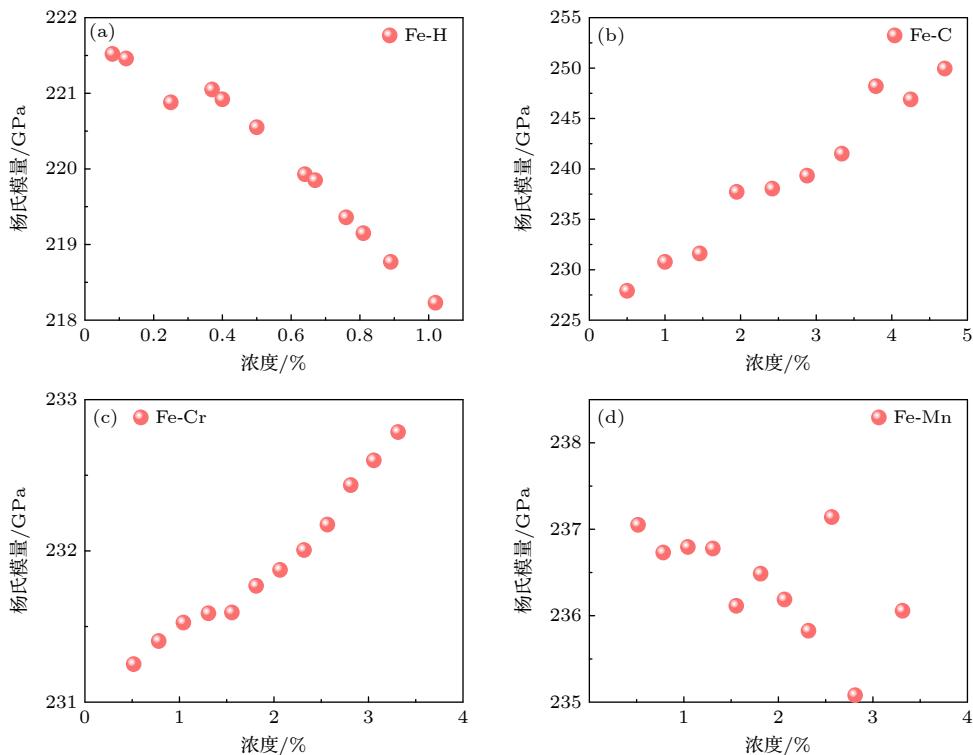


图 5 (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr 以及 (d) Fe-Mn 多晶体系的杨氏模量随掺杂元素种类及含量的变化

Fig. 5. Young's moduli of (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr, (d) Fe-Mn polycrystalline systems with various doping element content.

除了弹性常数及弹性模量外, 屈服强度和最大应力等塑性指标也是描述材料掺杂性质的重要方面。我们对同等浓度梯度下的多晶体系及 Fe-C-Cr, Fe-C-Mn 三元体系进行模拟拉伸试验, 得到一系列掺杂浓度下的应力-应变曲线如图 6(a)–(f) 所示。图中红色区域表示拉伸过程中的弹性段, 绿色则表示塑性区域。从拉伸曲线可以得到各个体系不同掺杂浓度下的最大应力和屈服强度的数值, 如图 7(a)–(f) 所示, 其中屈服强度取塑性应变为 0.2% 时对应的应力值。对于 Fe-H 体系, 当 H 的浓度由 0.07% 升至 1.02% 时, 体系的最大应力和屈服强度各自有约 4% 的下降; 对于 Fe-C 体系, C 的浓度由 0.5% 上升至 4.70% 时, 两者则各自上升了约 3.5% 和 10%。Fe-Cr 体系中, 随着 Cr 浓度的增大, 最大应力和屈服强度都有约 2% 的提高, 然而在浓度达到 16.96% 以上时升高趋势减缓, 呈现饱和的状态。对于 Fe-Mn 体系, 在应变较小 ($\sigma < 0.02$) 时, 屈服强度受掺杂浓度的影响较小; 然而在较大的应变 ($\sigma > 0.4$) 下, Mn 浓度由 0.51% 提升至 3.31% 时, 其抗拉强度随着 Mn 浓度的升高有 6% 的下降。对于含 C 的体系, 通过对比图 7(c) 和图 7(e)、图 7(d) 和图 7(f) 可知, C 元素浓度相同时, 增大 M 元素的

含量, Fe-C-Cr 体系的 3 种模量升高幅度不超过 1%, 而 Fe-C-Mn 体系有约 5% 的降低, 该趋势与不含 C 的情况相同。

3.4 多晶的晶体结构分析

在进行拉伸模拟的基础上, 采用 SPaMD Visualiser 工具对各个体系进行晶体取向 (local crystallographic orientation, LCO) 分析, 以观察拉伸过程中不同晶粒取向的改变情况。得到拉伸不同阶段对应的晶体取向图如图 8(a)–(l) 所示, 其中图 8(a)–(f) 分别为 Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸前完全弛豫条件下的晶体取向模型; 图 8(g)–(l) 则是各个体系在拉伸 10 ps 达到最大应力时的晶体取向模型。

将图 8(a), (g) 与其他图形对比可见, 向多晶 Fe 中注入 H 的体系, 晶体中原子排列有序度更低, 在图 8(b)–(f) 中很多处于晶格排列的原子在图 8(a) 中被识别为无对称性的原子 (灰色)。这说明 H 原子对 Fe 晶体的晶格具有较大的破坏作用, 表明了 H 原子加入导致的晶格对称性降低及无序度增加是 Fe-H 体系中力学性能下降的重要原因。

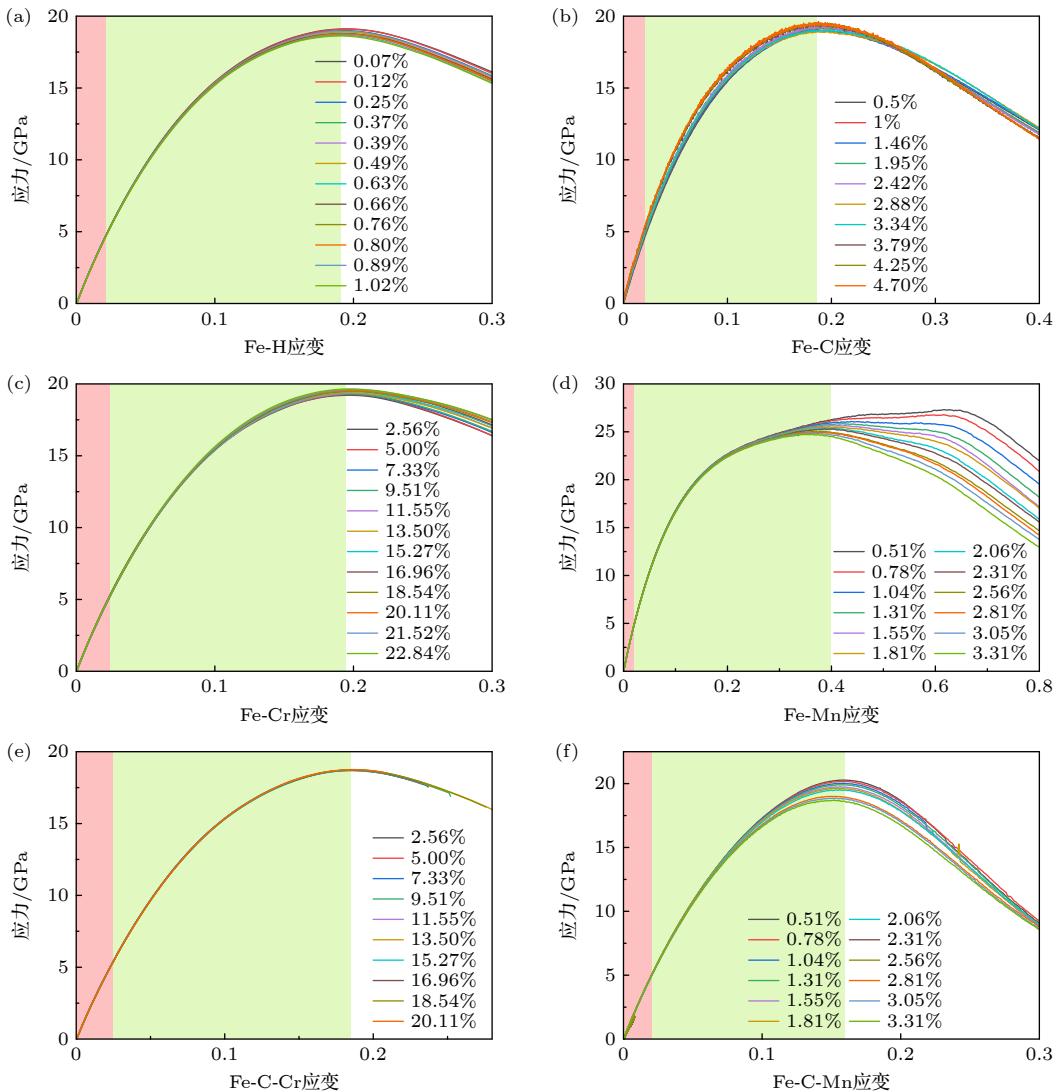


图 6 (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr 以及 (d) Fe-Mn 二元体系和 (e) Fe-C-Cr, (f) Fe-C-Mn 三元体系在不同掺杂浓度下的拉伸应力-应变曲线

Fig. 6. Tensile stress-strain curves at different doping concentrations: (a) Fe-H, (b) Fe-C, (c) Fe-Cr and (d) Fe-Mn binary system; (e) Fe-C-Cr, (f) Fe-C-Mn ternary system.

同样地, 对比图 8(b), (h), (c), (i) 以及图 8(d), (j), (e), (k) 可以看出, 对于 Fe-C 体系和 Fe-Cr 体系, H 原子的注入使得体系中产生了一部分晶体缺陷, 由红色圆圈标出。这说明 H 原子的存在对具有掺杂原子的体系的晶格也具有一定的破坏作用, 也解释了高压高纯度氢气环境下材料容易失效的原因。

对比各图的处于晶粒中(有对称性, 除灰色外)的原子可发现, 图 8(d), (j), (e), (k) 中各晶粒中原子排列具有较好的一致性, 晶界处无对称性(灰色)的原子比例较少排列较为紧密, 图 8(f) 则次之。这同样说明 Fe-Cr 和 Fe-Mn 替换型固溶体中过渡金属原子与 Fe 晶体有着较好的相容性, 与上一段的论述相符。对比 8(g)–(l) 拉伸后的取向

则可发现, 图 8(j) 体系即 Fe-Cr 体系拉伸达到最大应力时晶格取向的有序度也远高于其他体系, 图 8(h), (i), (k) 中的蓝色圆圈标出了不同取向的晶粒在拉伸过程中发生取向混合的状况, 这种状况在图 8(j) 即 Fe-Cr 体系则不明显, 这也是 Cr 的掺杂给 Fe 晶体力学性能带来提升的原因。

同时, 借助位错分析(dislocation analysis, DXA)方法, 通过观察各个体系内部的位错线分布来了解体系中的缺陷生成情况。图 9(a)–(f) 展示了拉伸初始状态下, 不同体系内部位错线的分布对比图。容易发现, 图 9(a) 中的位错线相比其他体系分布的无序度更高, 图 9(c), (e) 中的位错线相比图 9(b), (d) 图中无序度更高, 这说明 H 原子的存

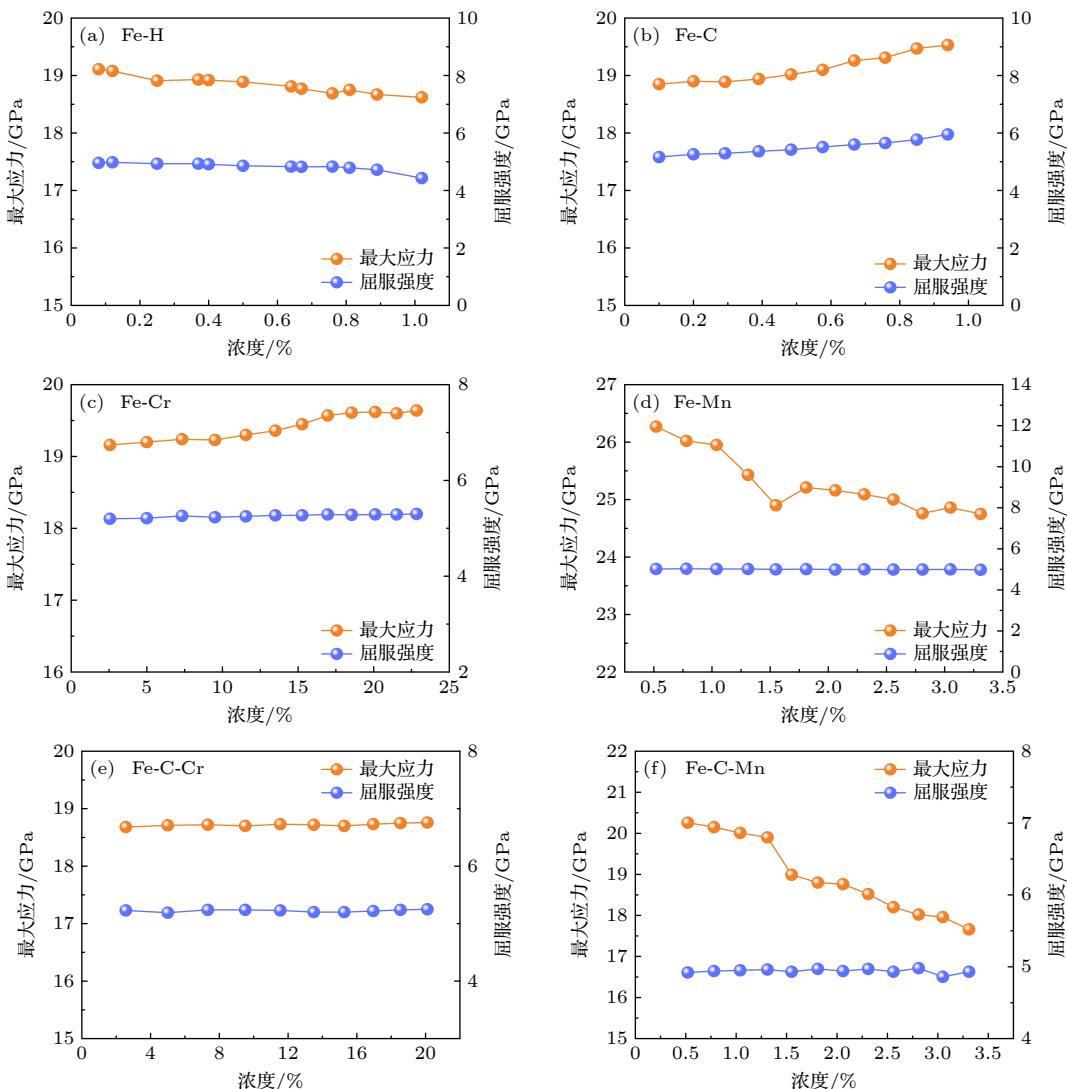


图 7 (a)–(f) H, C, Cr, Mn 元素对多晶体 Fe 最大应力和屈服强度的影响

Fig. 7. Influences of (a)–(f) H, C, Cr and Mn on maximum strength and yield strength of Fe polycrystal.

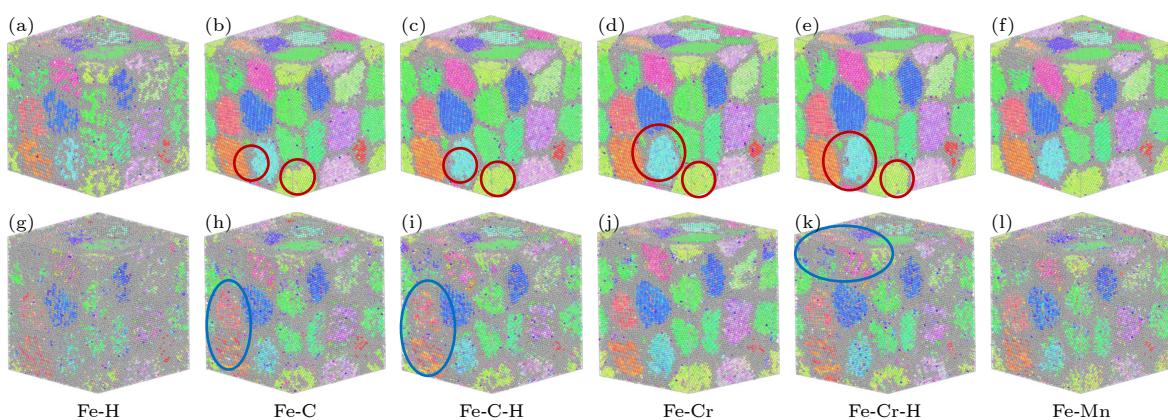


图 8 (a)–(f) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸初始条件下的晶格取向模型; (g)–(l) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸过程 4 ps 到达最大应变时的晶体取向模型, 不同颜色代表晶体的不同取向

Fig. 8. (a)–(f) Lattice orientation models of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems under fully relaxed conditions; (g)–(l) crystal orientation models of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems at maximum strain during stretching. Different colours indicate different orientations of crystals.

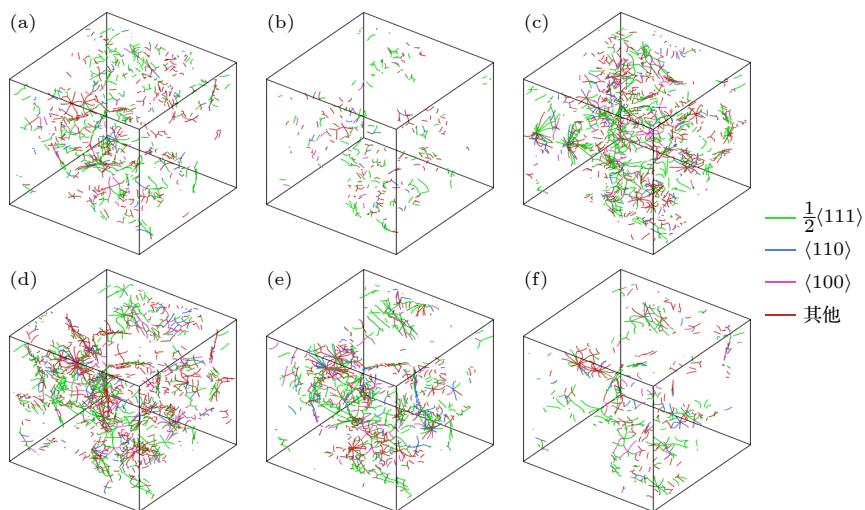


图 9 (a)–(f) Fe-H 体系、Fe-C 体系、Fe-C-H 体系、Fe-Cr 体系、Fe-Cr-H 体系及 Fe-Mn 体系在拉伸初始条件下的位错线分布对比图

Fig. 9. (a)–(f) Dislocation configurations of Fe-H, Fe-C, Fe-C-H, Fe-Cr, Fe-Cr-H and Fe-Mn systems after relaxation.

在对促进 Fe 晶格无序化具有较大的作用, 与图 9(a)的结果吻合较好。从图 9(d), (e) 则可看出, Fe-Cr 晶格内部具有更为连续, 有序度更高的位错线, 特别是有很多以一点为中心, 呈辐射状的位错线类型, 可见固溶体中位错的密度很高, Cr 在 Fe 晶界有很强的钉扎效应, 在拉伸过程中体系内部的结合力较强, 这也是 Fe-Cr 固溶体能够在力学性能上获得强化的原因。从上面的分析可以看出, 晶体有序结构的破坏是力学性能下降的主要原因, 这种下降在注入 H 原子的体系中尤为明显; 而位错的增殖和有序位错密度的提高则可以提高体系内部的结合力, 使体系的力学性能得到强化。

4 结 论

本文利用第一性原理和分子动力学方法计算了储氢容器材料中常见元素对 BCC 结构 Fe 单晶和多晶力学性能的影响。结论如下:

1) 利用第一性原理方法计算了 Fe-*M* 体系 (*M* = Cr, Mn, Mo, As, Sb, Bi, Sn, Pb) 和 Fe-C-*M* 体系中 *M* 元素的掺杂和浓度对单晶 Fe 体模量、剪切模量、弹性模量和泊松比的影响。结果显示, Cr, Mo 元素对模量的影响较小, 总体上起到稳定晶格的作用, 掺杂 Mn 元素则使得体系的模量上升; As, Sb, Bi, Sn, Pb 元素的掺杂则使得 Fe 单晶的三种模量大幅降低, 且掺杂浓度越高, 降低幅度越大。Fe-C-*M* 体系的结果表明, C 导致的晶格畸

变使得各个体系的模量均有不同程度的下降。对各个体系进行电子结构分析, 发现 Cr, Mn, Mo 等过渡金属元素与 Fe 单晶存在较强的成键作用, 且与晶格的相容性较好, 使得体系的力学性能得到提升; 而 As 等非过渡金属元素的成键作用则较弱, 导致较大的晶格畸变, 因而使得力学性能下降。

2) 利用分子动力学方法对 Fe-*M* (*M* = Cr, Mn, C, H) 二元体系及 Fe-C-Cr, Fe-C-Mn 三元体系进行建模和模拟拉伸试验, 绘制了不同掺杂浓度下的应力-应变曲线图并计算最大应力和屈服强度, 说明 Cr 元素的存在可以使 Fe 多晶的最大应力和屈服强度得到提升, H 原子的注入则使得体系的最大应力和屈服强度下降。在此基础上, 也获得了各个体系在拉伸试验初期和达到最大应力时的晶体取向和位错分布, 证明了 Fe 与过渡金属元素形成的置换固溶体倾向于在拉伸过程中保持原有的晶体结构; H 元素的注入则容易使得 Fe 多晶的晶格变得无序, 从而降低晶体的力学性能。相反, 掺入 Cr 元素的体系提高了体系的位错密度, 且体系中具有较为连续的位错线, 因此使得体系的强度提高。

总之, 本文从第一性原理与分子动力学两种尺度出发, 研究了多种掺杂元素对 Fe 单晶和多晶力学性能及电子结构的影响, 对 Fe 晶体掺杂以及缺陷影响性能的机理研究有着较大的指导意义, 也为未来涉及更多尺度和方法相结合的研究指出了方向。

参考文献

- [1] Zhou X Y, Yang X S, Zhu J H, Xing F 2020 *Int. J. Hydrot. Energy* **45** 3294
- [2] Xing X, Chen W X, Zhang H 2017 *Int. J. Hydrot. Energy* **42** 4571
- [3] Zafra A, Peral L B, Belzunce J, Rodríguez C 2018 *Int. J. Hydrot. Energy* **43** 9068
- [4] Bechtle S, Kumar M, Somerday B P, Launey M E, Ritchie R O 2009 *Acta Mater.* **57** 4148
- [5] Ye T Z, Wang Z T, Wu Y W, Zhang J, Chen P, Wang M J, Tian W X, Su G H, Qiu S Z 2023 *J. Mater. Res.* **38** 828
- [6] Chen K, Xu Y W, Song S H 2019 *Results Phys.* **13** 102208
- [7] Zhou H S, Cao Y, Zhang X F, Wu D, Zhao X L, Xing M, Lin F M, Jiang Y 2024 *Mater. Rep.* **38** 22110194 (in Chinese) [周华生, 曹燕, 章小峰, 吴迪, 赵鑫磊, 邢梅, 林方敏, 江雅 2024 材料导报 **38** 22110194]
- [8] Chatterjee S, Ghosh S, Saha-Dasgupta T 2021 *Minerals* **11** 258
- [9] Xiong X L, Ma H X, Zhang L N, Song K K, Yan Y, Qian P, Su Y J 2023 *Comput. Mater. Sci.* **216** 111854
- [10] Wen P, Li C F, Zhao Y, Zhang F C, Tong L H 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 197101 (in Chinese) [文平, 李春福, 赵毅, 张凤春, 童丽华 2014 物理学报 **63** 197101]
- [11] Wang M J, Li C F, Wen P, Zhang F C, Wang Y, Liu E Z 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 037101 (in Chinese) [王明军, 李春福, 文平, 张凤春, 王垚, 刘恩佐 2016 物理学报 **65** 037101]
- [12] Zhou X Y, Zhu J H, Wu H H 2021 *Int. J. Hydrot. Energy* **46** 5842
- [13] Hafner J, Kresse G 1997 *Properties of Complex Inorganic Solids* (Boston: Springer) pp69–82
- [14] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [15] Thompson A P, Aktulga H M, Berger R, et al. 2022 *Comput. Phys. Commun.* **271** 108171
- [16] Liu Z R, Yao B N, Zhang R F 2022 *Comput. Mater. Sci.* **210** 111027
- [17] Starikov S, Smirnova D, Pradhan T, Gordeev I, Drautz R, Mravec M 2022 *Phys. Rev. Mater.* **6** 043604
- [18] Hepburn D J, Ackland G J 2008 *Phys. Rev. B* **78** 165115
- [19] Kim Y M, Shin Y H, Lee B J 2009 *Acta Mater.* **57** 474
- [20] Evans D J, Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4069
- [21] Stukowski A 2010 *Modell. Simul. Mater. Eng.* **18** 015012
- [22] Zhao Y J, Zunger A 2004 *Phys. Rev. B* **69** 075208
- [23] Liu B N, Ma Y, Zhou Y C 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3377 (in Chinese) [刘柏年, 马颖, 周益春 2010 物理学报 **59** 3377]
- [24] Lee H S, Mizoguchi T, Yamamoto T, Kang S J L, Ikuhara Y 2007 *Acta Mater.* **55** 6535

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

First principles and molecular dynamics simulations of effect of dopants on properties of high strength steel for hydrogen storage vessels*

Hu Ting-He Li Zhi-Hao Zhang Qian-Fan †

(School of Materials Science and Engineering, Beihang University, Beijing 100191, China)

(Received 31 October 2023; revised manuscript received 6 January 2024)

Abstract

High-pressure gaseous hydrogen storage is an important way of hydrogen energy storage and transport at present, while high-strength steel material is one of the main materials used for hydrogen storage vessels. However, their internal doping elements and inherent defects often lead their mechanical properties to decrease, thus reducing the pressure-bearing capability and storage life of the vessel. At present, the mechanism of doping elements influencing the mechanical properties of high-strength steels is still unclear. In this work, a first-principles approach is used to study the influence of elemental doping (Cr, Mn, Mo, As, Sb, Bi, Sn, Pb) on the mechanical properties of Fe single crystals and Fe-C systems. The results show that among the above elements, Mn doping can increase the elastic modulus, bulk modulus, and shear modulus compared with those of pure Fe, while the doping by remaining elements will reduce the three moduli above, with the non-transition metal elements having a greater effect on the three moduli than the transition metal elements. Electronic structure analysis shows that the transition metal elements have better compatibility with the Fe lattice. Molecular dynamics results further show that the injection of H atoms significantly disrupts the lattice ordering of the Fe polycrystalline doped by C, Cr, and Mn elements, while the doping of Cr elements can significantly enhance the dislocation density of the system. The effects of doping elements on the mechanical properties of single-crystal and polycrystalline Fe, which are studied in this work, are of great significance in guiding the mechanistic study of the effects of doping and defects on the strength of Fe-based materials.

Keywords: first-principles, molecular dynamics, mechanical properties, crystal defects

PACS: 71.15.Pd, 71.15.Mb, 62.25.-g, 81.40.Np

DOI: [10.7498/aps.73.20231735](https://doi.org/10.7498/aps.73.20231735)

* Project supported by the Science and Technology Major Project of Hebei Province, China (Grant No. 22284402Z) and the Natural Science Foundation of Beijing, China (Grant No. 2192029).

† Corresponding author. E-mail: qianfan@buaa.edu.cn

专题：缺陷与掺杂对物性的调控

等离子体轰击单层 WS₂ 引入缺陷态对束缚激子光学性质的影响*

刘海洋 范晓跃 范豪杰 李阳阳 唐天鸿 王刚†

(北京理工大学物理学院, 量子物理实验中心, 先进光电量子结构设计与测量教育部重点实验室, 北京 100081)

(2024年4月6日收到; 2024年5月17日收到修改稿)

单层过渡金属硫化物具有原子级厚度、直接带隙、强自旋轨道耦合等优异性能, 使其在自旋电子学、光电子学等领域具有重要的研究价值和广泛的应用前景。通常材料中包含多种结构缺陷, 这可能是在样品制备和生长过程中形成的, 也可以经过后期处理产生, 这些缺陷会显著改变其物理化学性质。因此, 控制和理解缺陷是调控材料性质的重要途径。本文利用氩等离子体对机械剥离的单层 WS₂ 进行轰击处理, 通过控制轰击时间引入不同密度的缺陷。光致发光和拉曼测试结果表明, 在未改变晶格结构的前提下, 引入了两种缺陷态的束缚激子, 两种激子的动力学过程与中性激子相比明显变慢。对比真空和大气环境下的光致发光光谱 (photoluminescence spectroscopy, PL), 两种激子的强度变化呈现相反的行为。本文的研究结果为二维材料缺陷的引入和调控以及特征光谱的研究提供依据。

关键词: 二维半导体, WS₂, 缺陷态, 激子**PACS:** 78.67.-n, 68.35.bg, 61.72.-y, 71.35.-y**DOI:** [10.7498/aps.73.20240475](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240475)

1 引言

对材料中缺陷态相关物理规律的总结和理解是人们运用材料不可或缺的步骤。在实际的材料中, 广泛存在偏离完美晶格的情况^[1]。在传统半导体中, 往往极微量的掺杂和缺陷就能够对其物理化学性质产生决定性的作用。光谱方法, 尤其是变温光谱测量等, 被用于对 Si^[2]、GaAs^[3]、ZnO^[4] 等重要半导体材料中不同类型缺陷态的分辨和研究。随着人们对以石墨烯为代表的二维层状材料研究兴趣的兴起^[5,6], 以拉曼光谱为代表的光学手段成为快速、无损判定材料厚度^[7]、缺陷态和掺杂水平的方法^[8], 极大地促进了二维材料研究的发展。二维材料包含数量庞大的材料体系, 具有绝缘体、半导体、金属、磁性和超导等多种物性^[9], 为未来新型光

电探测和逻辑处理器件构筑提供基础。二维材料由于具有大的比表面积, 对合成、加工和环境吸附敏感, 其缺陷态的起源规律与体材料不完全相同, 是重要的研究问题。

相较于三维材料, 二维材料的电子波函数更加局域, 因此缺陷态和激子的相互作用往往更加强烈^[10]。对于三维半导体材料缺陷态的研究已经相对完善, 但对于二维半导体材料, 特别是对薄层和少层过渡金属硫化物 (transition metal dichalcogenides, TMDCs) 材料缺陷态的研究, 仍然可以揭示出很多新的认识。在二维体系中, 晶格中原子的空位、替位或间隙等仍然是引起本征缺陷的重要原因。由于二维材料与衬底或异质界面之间存在较大作用区域, 因此广泛存在多种外部环境引起的缺陷态, 例如衬底等引起的应变、界面几何形貌和电学环境的起伏、对外界气体等的吸附和局部氧化反应等^[11]。

* 国家自然科学基金 (批准号: 12074033) 和北京理工大学科技创新计划培育专项 (批准号: 2022CX01007) 资助的课题。

† 通信作者。E-mail: gw@bit.edu.cn

随着二维材料大面积制备和二维器件应用的快速发展, 材料中的缺陷态往往成为相关性能的限制因素, 降低了载流子迁移率、发光量子效率等。研究人员探索了不同的方法用于修复和抑制材料中各种类型的缺陷态。例如利用高质量二维介电材料 hBN 的封装可以减小衬底影响^[12]。人们在 MoS₂ 中实现高迁移率输运测量, 在 2 T 磁场下获得高分辨的 SdH (Shubnikov de Haas) 振荡, 并由此得到材料准确的导带自旋劈裂和有效质量^[13]。此外, 利用超酸性化学物质, 如双三氟甲基磺酰亚胺 (TFSI) 等对二维半导体进行处理, 可以对缺陷态进行抑制或钝化, 从而提高发光效率和载流子迁移率^[14,15]。另一方面缺陷态并非总是带来负面效应, 在一些场景下对缺陷态的调控能够实现对材料的特定改性和优化。例如, 在 WSe₂ 中通过掺杂 Nb^[16] 或者利用 N₂O, H₂ 等离子体轰击^[17,18], 可以显著降低接触电阻。利用氩等离子体轰击 MoS₂, 可以用于毫秒量级响应速度的电荷存储器件^[19]。单层 TMDCs 和薄层 hBN 中局域点缺陷是一种重要的新型单光子源^[20–22], 相应的二阶相关函数均能够达到小于 0.5 的水平。缺陷态的引入和控制也是 TMDCs 材料中自旋和能谷极化的重要调控手段^[23–25]。考虑到二维材料体系原子级的厚度, 且层与层之间具有弱的范德瓦尔斯力的相互作用, 可以较为容易的获得薄层、单层材料和转角可控的异质结等。由于材料本身具备能谷、拓扑等新奇物性, 这些体系是未来光量子技术发展的重要载体。

以 TMDCs 为代表的二维半导体材料的光学研究在过去十年间得到了快速发展^[26–28]。单层和少层 TMDCs 由于弱的介电屏蔽和二维量子限制作用, 电子与空穴之间的库仑相互作用得到极大增强, 使其具有较大的激子结合能 (0.3—0.5 eV), 在低温到室温区间和相对中等功率的光激发条件下, 材料的光学性质由激子效应主导^[29]。利用栅极调控下的低温光谱测量, 研究人员分辨了正、负电性的荷电激子态, 其束缚能大约为 30 meV^[30]。进一步, 利用样品平面内探测构型或外加磁场等方式, 人们确认了钨基 TMDCs 单层材料中的暗激子态^[31]、荷电暗激子^[32]、双激子^[33]、荷电双激子^[34]等谱线。这些丰富的激子谱线大部分都位于中性激子的低能侧 15—100 meV 范围附近, 为激子现象和量子调控研究提供了理想的平台^[35,36]。由于钨基材料的导带自旋分裂次序导致自旋禁止的暗激子态

能量低于明激子态, 光激发后大量激子快速弛豫到暗激子态。相应的暗激子态与光耦合相对较弱, 具有长的激子寿命, 使其能够有充足的时间弛豫并且结合形成其他激子类型, 因此 WS₂ 和 WSe₂ 通常在中性激子以下的能量位置呈现出多条谱线。在低温环境下, 材料由于生长、制备或器件加工等过程中引起的缺陷态也往往会在带内引入缺陷能级, 孕获激子后在更低的能量位置进行辐射复合。早期的工作中, 由于实验条件的差异、样品质量的不同, 因此对于具体激子构型和缺陷态发光的研究往往比较困难^[28]。随着对高质量样品在低温环境下光学研究的深入, 研究人员对钨基材料中自由激子相关的多种激子态实现准确分辨, 这为不同类型的缺陷态光学性质研究提供了帮助。

研究人员利用 CVD 生长技术^[37]、强酸处理^[38]、电子束曝光^[39,40]、紫外光照射^[41,42]、离子束轰击^[43,44]、高温退火^[45]等手段可以在 TMDCs 中人为制造缺陷。2013 年, Zhou 等^[37] 通过直接原子分辨率成像技术, 系统研究了化学气相生长单层 MoS₂ 中包括点缺陷、位错、晶界和边缘等内在结构缺陷, 并利用第一性原理计算探究了它们的能量和电子性质。2017 年, Carozo 等^[46] 利用光致发光光谱结合原子分辨扫描电子显微镜和第一性原理计算对 CVD 生长的单层 WS₂ 的缺陷束缚激子进行了系统地研究, 表明单硫空位引起的束缚激子发光集中在 CVD 生长的单层 WS₂ 的边缘附近。2016 年, Shi 等^[8] 利用氩等离子体轰击的方式, 在 WS₂ 和 WSe₂ 单层材料中可控地引入缺陷从而形成微晶态, 并提出了一种利用 Raman 和 PL 光谱来确定二维晶体材料质量的有效方法。2018 年, Moody 等^[23] 利用电子束辐照技术在 TMDCs 材料中选择性地引入硫空位缺陷束缚激子态, 通过第一性原理计算和时间分辨光谱测量发现这些缺陷束缚激子具有接近 200 ns 的寿命和大于 1 μs 的能谷寿命。2019 年, Liu 等^[47,48] 通过利用氩离子束轰击单层 WS₂ 产生缺陷并详细研究了激子动力学特性, 揭示了缺陷态对激子扩散过程、湮灭过程的影响。

上述工作提供了二维 TMDCs 材料中多种缺陷态引入和调控的方法, 通过合理的设计和参数选择可以显著改变材料的光电性质, 使其在光子学、量子光学和谷电子学等领域有更加广泛的应用价值。目前这些结果中观察到的缺陷态发光大部分集中在低于中性激子能量 300 meV 以内的范围, 针

对更深能级缺陷态激子发光的有效引入和光谱特点的研究尚不充分。本文利用氩等离子体轰击单层 WS₂, 结合变温和变功率的 PL 和 TRPL 测量, 发现轰击后的单层 WS₂ 中出现低能束缚态激子发光, 可能源于特定缺陷态在禁带内引入缺陷能级, 进而与激子结合并发光 (~ 1.85 eV)。同时, 在更低能端观察到第 2 个束缚态激子发光峰 (~ 1.55 eV), 两缺陷态的发光峰能量差值约为 300 meV。由于低温下激子热运动被抑制, 更容易被缺陷态能级俘获并复合发光, 两种束缚激子在低温区都表现出更强的发光。当温度升高时激子的热运动加剧, 由于束缚态激子的热激活能在 ~ 30 meV 量级^[49,50], 导致激子脱离缺陷态能级束缚, 相应的发光峰强度大大降低, 中性激子和荷电激子的发光逐步占主导。另外, 本文的实验结果表明在室温下真空和大气环境会显著影响样品的发光强度, 两种缺陷态束缚激子的发光变化呈现相反的趋势, 这提示二者可能起源于不同的缺陷类型。本文实验结果表明, 通过氩等离子体的可控处理, 可以在单层 WS₂ 中产生不同类型缺陷态, 调控相应束缚态激子发光。这为单层 TMDCs 的缺陷束缚态激子发光的进一步分辨提供了依据。

2 结果与讨论

通过机械剥离技术和干法转移, 在石英衬底上获得单层 WS₂ (2D semiconductor), 分别对两个单层样品进行氩等离子体的轰击处理。将 WS₂ 单层置于氩等离子体腔中 (PVA TePla, 2.45 GHz), 腔体真空抽到 0.05 mbar 量级之后, 将氩气以 $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ (标准状况下) 的流速泵入腔体中, 室温下采用 20 W 功率, 分别轰击 20 s 和 30 s。本文主要利用拉曼 (Raman) 和光致发光光谱 (PL) 以及白光反射谱对轰击前后的单层样品进行表征。实验系统为自主搭建的共聚焦显微光谱系统, 激发光源是 532 nm 的连续激光, 光斑直径约 1 μm , PL 的典型激发功率为 10 μW , Raman 的典型激发功率为 100 μW 。采用较低激发功率可以避免高功率激光照射引入的额外缺陷态或电荷掺杂变化。在变温光谱测量中, 样品放置在低温腔中 (HCS421 V-PM, INSTEK), 利用液氮循环制冷, 最低温度为 77 K。时间分辨荧光 (TRPL) 实验的激发功率固定为 40 μW , 激光脉冲宽度 50 ps, 探测端用长通和短通滤波片

组合分别收集全谱 PL、自由激子和束缚态激子信号, 系统响应时间约为 65 ps。

等离子体处理后的样品显微图像如图 1(a), (b) 所示, 插图为剥离后未处理的样品显微图, 可以观察到轰击前后的样品形貌无明显变化。图 1(c) 为未处理样品和不同轰击时间样品的 PL 光谱, 其主要的发光峰位于 2.01 eV 附近。这是该材料中性激子主导的发光, 由于自旋禁止的暗激子态在更低能量, 室温下单层 WS₂ 通常发光较强^[32,51]。经过轰击处理的样品自由激子发光强度明显降低, 约降为原来的 1/6, 且发生轻微红移。等离子体轰击可在 MoS₂ 等典型二维半导体中引入不同类型的缺陷, 其中硫族元素的单原子空位缺陷态是最为可能的一种形式^[52]。这些缺陷可以俘获自由态的激子成为低能量的束缚态激子, 从而减弱中性激子发光效率。同时这些缺陷态在接近室温条件下往往是有效的非辐射复合中心, 增大了激子非辐射复合的速率, 进而导致材料的发光强度大大降低。同时这些空位等缺陷可以具有不同类型的荷电特性, 从而影响材料的电学掺杂特性^[46], 不同类型的驻留载流子会导致更多中性激子与额外的电子或空穴结合形成荷电激子^[53]。室温下由于中性激子和荷电激子发光峰较宽, 与两者能量间隔类似, 往往无法完全分辨两个发光峰, 进而不同类型激子的发光表现为整体峰位的移动。本文所研究的单层 WS₂ 样品在经过氩离子轰击后呈现红移, 可能是由于相应的硫空位引入 n 型掺杂, 荷电激子光谱比例增加, 发光呈现红移趋势。这与 McCreary 等^[54] 在类似的机械剥离样品离子轰击前后的光谱测量结果相符合, 也与 CVD 样品边缘硫空位较多会导致发光峰表现出红移特点一致^[55]。需要注意的是, 由于不同二维半导体可能具有不同的电学掺杂, 在缺陷引入后也可能出现相应的蓝移^[10], 或者由于缺陷态密度进一步增大, 形成限域效应从而发光蓝移^[8]。本文样品的红移在吸收谱中也可以观察到, 如图 1(e) 样品在等离子体轰击前后的反射谱数据所示。反射谱由 $\Delta R/R = (R_{\text{sample}} - R_{\text{substrate}})/R_{\text{sample}}$ 得到, 其中 R_{sample} , $R_{\text{substrate}}$ 分别是在单层 WS₂ 样品区域和附近的透明石英衬底的反射信号。轰击前后的样品均有两个明显的吸收峰, 分别为 A 激子 (~ 2.02 eV) 和 B 激子 (~ 2.40 eV)。A, B 激子态来源于布里渊区 K 点导带与自旋轨道劈裂的价带构成的激子^[56]。经过 20 s 处理的样品, A 激子的发光位于 2.006 eV,

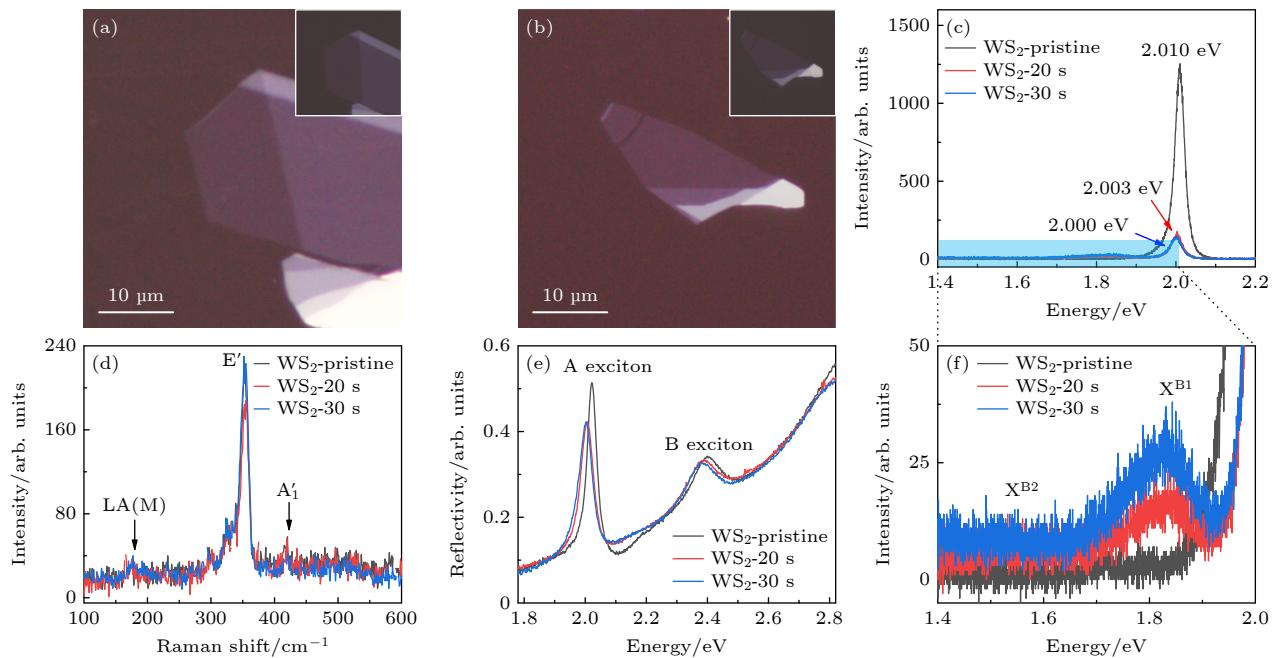


图 1 (a) 经过 20 s 处理的单层 WS_2 ; (b) 经过 30 s 处理的单层 WS_2 , 插图为处理前的单层 WS_2 ; (c) 室温下, 处理前后样品的 PL 谱; (d) 室温下, 处理前后样品的 Raman 谱; (e) 室温下, 处理前后样品的白光反射谱; (f) 室温下, 处理前后样品的 PL 谱, 为图 (c) 淡蓝色区域位置的放大

Fig. 1. (a) Monolayer WS_2 after 20 s treatment; (b) monolayer WS_2 after 30 s treatment, the insets are the monolayer WS_2 before treatment; (c) PL spectra of the samples before and after treatment at room temperature; (d) Raman spectra of the samples before and after treatment at room temperature; (e) reflectivities of the samples before and after treatment at room temperature; (f) PL spectra of the sample before and after treatment at room temperature, zoom-in of the spectral range marked by the blue rectangle zone in panel (c).

相比于未处理的样品红移 14 meV, B 激子的峰位位于 2.39 eV, 相比于未处理的样品红移 10 meV. 类似地, 经过 30 s 处理的样品, A 激子的峰位在 2.003 eV, 红移 17 meV, B 激子的峰位位于 2.38 eV, 红移 11 meV. 在单层 TMDCs 材料中, 由于较强的自旋轨道耦合 (SOC), 其价带的自旋分裂能约数百 meV, 导带的自旋分裂相对较小, 约几十 meV. A 激子来源于导带和价带的 SOC 上子带之间的跃迁, B 激子来源于导带和价带的 SOC 下子带之间的跃迁.

虽然激子的发光和吸收对离子轰击处理有明显响应, 但 Raman 光谱并未有明显变化, 如图 1(d) 所示, 其中 E' 模式位于 354 cm^{-1} [57], 位于 420 cm^{-1} 附近为 A'_1 模式, 在 532 nm 激发下非偏振分辨测量时强度通常较弱 [58]. 处理前后的样品 Raman 峰并没有明显的变化, 表明轰击并未显著破坏材料的晶格结构, 但激子的光学响应受到较大影响, 这与早期类似研究结论一致 [8]. 随着空位等缺陷的引入, 一阶拉曼选择定则的动量要求不再严格, 部分偏离布里渊区 Γ 点的声子模式可以在 Raman 光谱中

观察到, 并将出现特定的峰位移动. 由此可以推断本文处理后的 WS_2 样品缺陷态密度仍处于相对较低的水平. 位于 176 cm^{-1} 处 LA(M) 模式对缺陷态更为敏感, 强度相比未处理样品轻微升高, 这与高能氩轰击单层 WS_2 后的纳米微晶样品研究结果符合 [8].

这些束缚态激子如果以辐射方式进行复合, 将会在 PL 光谱中观察到能量低于带边激子的光发射, 如图 1(f) 所示在 1.85 eV(X^{B1}) 和 1.55 eV(X^{B2}) 位置出现的两个新的发光峰. 随着氩等离子体轰击的时间延长, X^{B1} 和 X^{B2} 峰强度有所增大, 表明本文采用的处理参数下增加轰击时间会在 WS_2 中产生更高的缺陷密度, 使得更多的激子与缺陷结合并在低能量位置复合发光. 由于离子轰击可能涉及复杂的缺陷引入过程, 特定类型缺陷或特定能量束缚激子发光并不是线性单调依赖于轰击时间. 此外, 在缺陷密度过高时, 激子的非辐射复合速率会大幅增大, 从而降低发光强度 [44]. 对于单层 WS_2 中位于中性激子能量下 200 meV 附近的束缚态激子, 人们利用 CVD 样品边缘高密度天然缺陷态、离子轰击等方式进行了研究 [45,46], 认为其最可能来源

于单硫空位. 处于更深束缚能级的 X^{B2} 发光位于 1.55 eV 附近, 低于中性激子发光约 500 meV, 室温下发光强度较低, 目前来源尚不明确. 在类似的钨基单层材料 WSe₂ 中, 研究人员在氩离子轰击后的样品中观察到低于中性激子约 100 meV 和 400 meV 的两个束缚态激子发光 [43]. 这种光谱结构与本文 WS₂ 的测量结果类似, 考虑钨基单层半导体 WS₂ 和 WSe₂ 在激子结构、明暗激子排序和双激子等问题具有高度相似性 [5], 我们认为这两种材料中深能级束缚态激子很可能来源于类似的缺陷构型.

接下来利用变温实验研究缺陷态激子发光对温度的依赖关系. 图 2(a) 是 77 K 下未经过处理的样品和轰击时间分别为 20 s, 30 s 三个样品的 PL 谱. 本征未处理的样品, 有两个主要的发光峰, 分别为中性激子 (2.07 eV) 和荷电激子 (2.04 eV), 位于 1.85 eV 处的微弱发光峰一般认为是由材料中不可避免存在硫空位等缺陷引起的. 经过氩等离子处理的样品, 中性激子和荷电激子的发光峰强度大幅降低, 并且发光峰红移. 在 1.85 eV 和 1.55 eV 附近出现明显的缺陷态束缚态激子的发光, 且经过 30 s 处理的样品 1.85 eV 缺陷态发光峰更强半宽更

窄, 对应更高密度的特定类型的缺陷形成. 图 2(b), (c) 分别为 20 s 和 30 s 处理过的样品 77—300 K 的变温 PL 结果, 包含 3 个明显的特征峰, 分别为自由态激子以及两类束缚态激子 (X^{B1} , X^{B2}) 的发光峰. 随着温度的升高, 束缚态激子的发光峰强度明显降低. 图 2(b), (c) 分别为 20 s 和 30 s 处理过的样品 77—300 K 的变温 PL 结果, 为对比不同温度下样品的发光峰变化特征, 这里采用了归一化 PL 数据进行比较. 样品发光包含 3 个明显的特征峰, 分别为 X^0 (~2.04 eV), X^{B1} (~1.85 eV), X^{B2} (~1.55 eV). 图 2(d) 为 20 s 和 30 s 处理过的样品中 X^{B1} (X^{B2}) 发光峰强度和 X^0 发光峰强度比值随温度的变化. 随着温度的升高, $I_{X^{B1}}(X^{B2})/I_{X^0}$ 减小, 说明束缚激子的发光占比逐渐下降. 温度的升高使激子的热运动加剧, 从而脱离缺陷态的束缚, 以自由态的中性激子或荷电激子形式复合 [59]. 因此深能级束缚态激子, 如 20 s 处理样品的 X^{B2} 发光, 在 200 K 以下相对谱重变化不明显, 在更高温区有足够的热激活能量后才开始下降. 类似的温度依赖 PL 光谱结果也出现在单层 MoS₂, WSe₂ 中 [60]. 图 2(e), (f) 为 20 s 和 30 s 处理过的样品 X^0 , X^{B1} 和 X^{B2} 激子发光峰位随温度的变化趋势. 随着温度的升高, X^0 , X^{B1} 和 X^{B2}

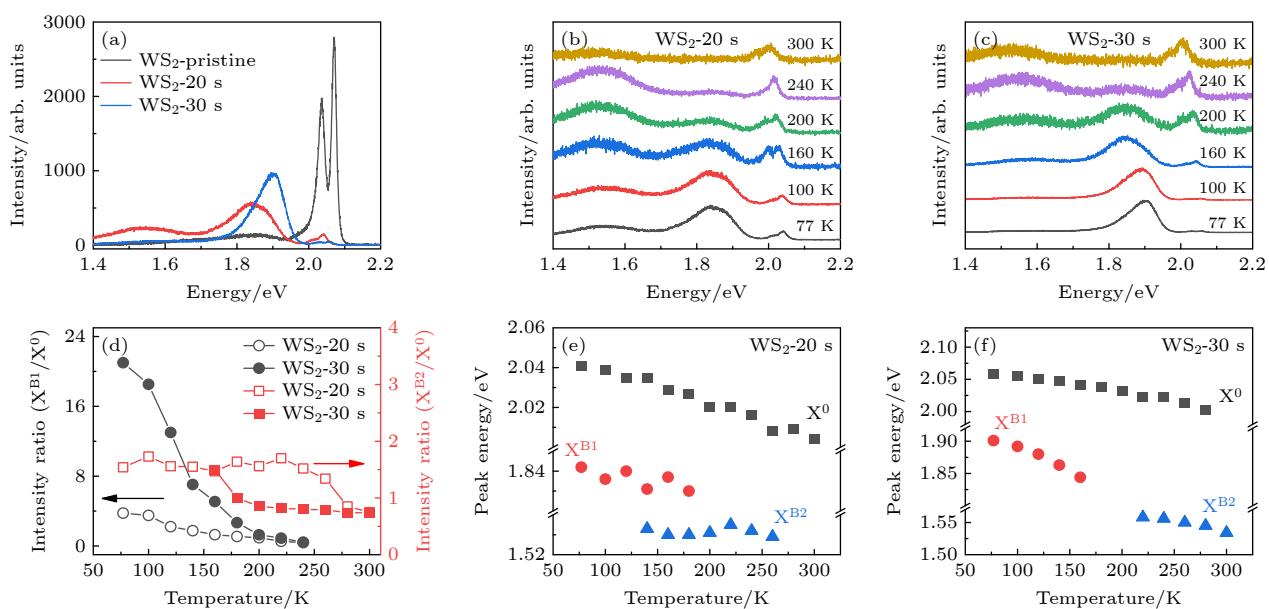


图 2 (a) 77 K 下未处理的单层和经过 20 s, 30 s 处理的单层 WS₂ 的 PL 谱; (b), (c) 经过 20 s, 30 s 处理的单层 WS₂ 变温 PL 谱; (d) 经过 20 s, 30 s 处理的样品 X^{B1} (X^{B2}) 发光峰强度和 X^0 强度比值随温度的变化; (e), (f) 经过 20 s, 30 s 处理的单层 WS₂ 的 X^0 , X^{B1} , X^{B2} 峰位随温度的变化

Fig. 2. (a) PL spectra of untreated monolayer WS₂ and monolayers treated for 20 s and 30 s at 77 K; (b), (c) temperature dependent PL spectra of monolayer WS₂ after 20 s and 30 s treatment; (d) temperature dependent PL intensity ratio of bound excitons X^{B1} and X^{B2} over X^0 of monolayers treated for 20 s and 30 s; (e), (f) temperature dependent peak energies of X^0 , X^{B1} , and X^{B2} of monolayers treated for 20 s and 30 s.

的发光峰明显红移,这是因为通常在半导体中带隙随着温度的升高而减小。在较低温度($T \leq 100$ K)下,下降趋势随温度呈二次方变化,而在 $T > 100$ K时呈线性变化。这种带隙的变化主要是由晶格常数的变化以及电子-声子相互作用共同决定的^[61]。

光激发功率可以改变半导体材料中载流子的浓度,一般情况下的激子发光强度线性依赖于激发功率。束缚态激子由于同时受到缺陷态的密度等具体情况的影响,发光强度一般随功率呈现亚线性的变化规律^[62]。为了进一步验证束缚态 X^{B1} 和 X^{B2} 的发光特征,在200 K条件下对样品进行了变功率的PL测量,结果如图3(a)所示,处理时间为20 s。随着激发功率的增大,更多的电子和空穴形成自由态激子,其发光强度增大,并且在发生显著的激子湮灭等过程前保持线性关系。经过多峰拟合并提取每个类型激子发光强度,我们得到图3(b)所示20 s处理时间样品 $I_{X^{B1}}(X^{B2})/I_{X^0}$ 随功率的变化。其中 $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$ 略有增大,表明随着激发功率的增大,产生的激子数增多,被该类型缺陷态捕获的激子增多,进而导致束缚态激子发光强度变大。而 $I_{X^{B2}}/I_{X^0}$ 随着功率的增大变小,表明在高激子浓度下,束缚态激子的发光也会逐渐趋于饱和。表明在本文采用的氩等离子体处理参数下,深能级特定类

型束缚态 X^{B2} 的密度低于 X^{B1} ,同时 X^{B2} 可能具有较缓慢的激子动力学过程。为了进一步说明不同束缚态激子发光的差异性,我们提取了PL谱中发光峰积分强度随激发功率的变化并在双对数坐标下拟合其斜率,如图3(c)所示。其中, X^0 的斜率约为1,符合自由激子在中等激发强度下的典型规律; X^{B1} 和 X^{B2} 的斜率则约为0.8和0.5,呈现束缚态的亚线性依赖^[62]。 X^{B2} 的斜率相较于 X^{B1} 更小,即该位置的束缚态激子更容易饱和,符合对两种缺陷态浓度的估计。图3(d)–(f)为200 K下30 s处理时间样品的相应功率依赖结果,整体趋势与20 s处理时间的样品类似。图3(e)中30 s处理样品的 $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$ 的比值约为2,大于20 s处理的样品的比值为1。这表明经过更长时间轰击,产生更高密度的该类型缺陷态。根据对WS₂的已有研究,这很可能是一单硫空位。更深束缚能级的激子态 X^{B2} ,可能由于动力学影响,其强度占比和轰击时间并不呈现简单的依赖关系。在150 K条件下同样可以观察到随着功率的增大, $I_{X^{B1}}/I_{X^0}$ 比例随着功率的增大变小,这与200 K下的实验结论一致。图3(a)中PL结果得到缺陷态激子的线宽约为100 meV,展宽明显。与单一激子不同,这里观察到的激子发光是光斑内大量激子发光后的结果。衬底的局部介电

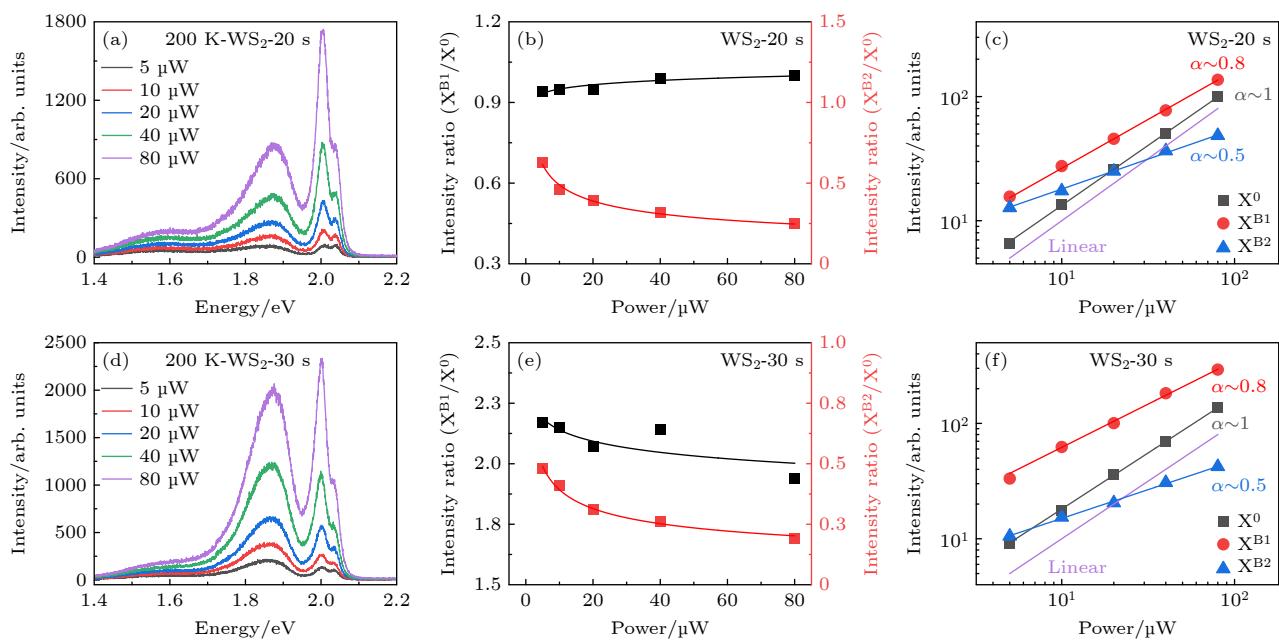


图3 200 K温度下功率依赖PL结果 (a)–(c) 20 s处理样品的结果; (d)–(f) 30 s处理样品的结果; (a), (d) 样品变功率PL光谱; (b), (e) 样品 $X^{B1}(X^{B2})$ 发光峰强度和 X^0 强度比值随功率的变化; (c), (f) 样品 X^0 , X^{B1} , X^{B2} 发光峰强度积分随功率的变化

Fig. 3. Power dependent PL results at 200 K: (a)–(c) Results of monolayer treated for 20 s; (d)–(f) results of monolayer treated for 30 s; (a), (d) power dependent PL spectra; (b), (e) power dependent PL intensity ratio of bound excitons X^{B1} and X^{B2} over X^0 ; (c), (f) power dependent PL intensities of X^0 , X^{B1} , X^{B2} .

性质不均匀, 样品表面吸附的原子和分子, 以及缺陷和杂质产生的局部势能变化使激子能量发生位移导致激子发光中心能量发生移动.

图 4 为不同激发功率下 X^0 , X^{B1} 发光峰位的对比, 图 4(a) 为 150 K 下 30 s 处理时间样品不同激发功率的光谱. 随着功率的增大, X^{B1} 表现出了明显的发光峰蓝移 (~ 20 meV) 的特点 (图 4(b)), 可能的原因是高功率下更多的载流子在被较低能量的缺陷态俘获后填充相对更高的能量位置, 最终该类型的缺陷态激子发光呈现出蓝移. 这与高温退火产生缺陷态的 MoS₂ 和利用氩轰击的 WS₂ 样品中的实验结果一致 [59]. 这些早期的工作中讨论的可能原因包括高密度的光生载流子对激子的进一步屏蔽效应, 从而使所有相关激子跃迁能量增加. 图 4(c) 的结果可见中性激子 X^0 并没有表现出相应的蓝移特点, 表明在适度的激发功率范围内样品并没有出现相应的带隙变化和库伦相互作用强度变化, 相应的缺陷态发光移动来源于不同能级对激子的俘获. 该样品在 200 K 温度下, 束缚激子 X^{B1} 同样表现出类似的蓝移特点, 蓝移量约为 13 meV.

变温和变功率的 PL 结果显示了样品中不同能量位置的缺陷能级, 为了进一步研究其激子动力学过程, 在 77 K 和 300 K 下测试了激子的时间分辨荧光 (TRPL). 图 5(a), (b) 分别为 77 K 和 300 K 下未处理和 20 s, 30 s 处理过的单层 WS₂ TRPL 谱. 由于强库仑相互作用, 在低温下自由激子的本征动力学过程通常很快, 在 100 ps 量级. 其中长寿命衰减过程与能量低于明激子的暗激子态的再次分布或缺陷、衬底的杂质有关. 经过轰击处理后的样品全谱 TRPL 如图 5(a) 中绿色线 (20 s) 和青色线 (30 s) 所示, 比本征 WS₂ 的寿命更长 (图 5(a) 中黑色线). 这主要来源于其中缺陷态激子的长寿

命过程. 利用滤波片分别得到 20 s 轰击后样品中性激子和荷电激子发光动力学和较强的缺陷态激子 X^{B1} 动力学如图中红色和蓝色曲线, 而 30 s 轰击后的样品, 其自由激子和缺陷态激子的动力学曲线分别为图中的紫色线和黄色线, 可以更明确得到上述结论. 在 TRPL 时间分辨率内, 缺陷态密度并没有显著影响中性激子动力学过程, 这与类似动力学研究结果一致 [47]. 这说明缺陷态俘获激子过程通常发生在相对比较快的时间尺度. 对于 20 s 轰击处理的样品, 出现的 X^{B1} 发光寿命远大于自由激子, 在 77 K 下达到 2 ns 以上, 这是典型的缺陷束缚态特点 [63]. 在 300 K 温度下同样的 TRPL 数据对比如图 5(b) 所示, 本征样品和轰击处理后样品的寿命关系与 77 K 下类似, 具体时间常数略有减小. 一般而言激子的本征动力学过程在高温区会由于热运动带来的动量散射而增大, 但在 200 K 以上的温区半导体中的缺陷态成为活跃的非辐射复合中心, 相应的寿命会出现减小的情况.

此外我们注意到真空或大气环境对不同缺陷态激子发光有明显影响. 图 6 展示了大气和真空环境下, 不同样品的发光特点. 样品放置在密闭腔体中, 抽真空前测量大气环境下样品的 PL, 之后将腔体抽至 10^{-6} hPa 真空水平进行测量. 图 6(a) 为本征未处理的单层 WS₂ 在两种条件下的 PL, 真空下样品发光强度减少为原来的 1/4 左右, 并且发光低于中性激子位置约 30 meV 处的荷电激子更加明显. 图 6(b), (c) 为 20 s 和 30 s 轰击处理后的样品在这两种情况下的 PL 结果, 在大气环境下中性激子占主要发光强度, 30 s 处理的样品 X^{B1} 发光比重略大于 20 s 处理样品. 抽真空后, 中性激子和 X^{B1} 束缚激子的强度显著下降, 深能级束缚激子 X^{B2} 强度增大. 在大气环境中, 氮气和氧气会在单层样品

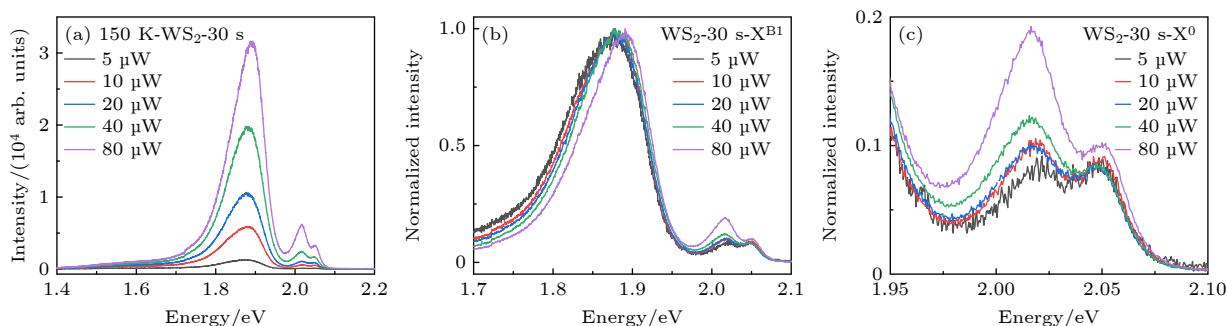


图 4 (a) 150 K 下 30 s 处理的样品变功率的 PL; (b) 30 s 处理的样品中 X^{B1} 变功率的 PL; (c) 30 s 处理的样品中 X^0 变功率的 PL

Fig. 4. (a) Power dependent PL spectra of the sample treated for 30 s at 150 K; (b) power dependent PL spectra of X^{B1} in the sample treated for 30 s; (c) power dependent PL spectra of X^0 in the sample treated for 30 s.

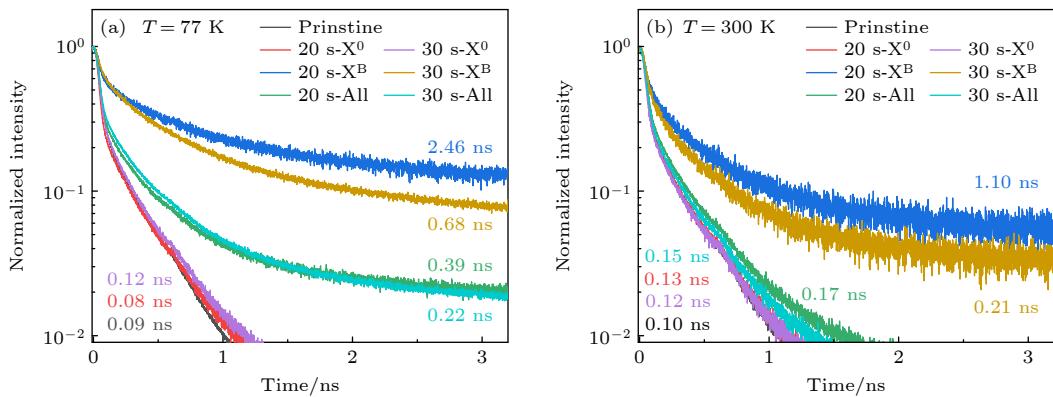
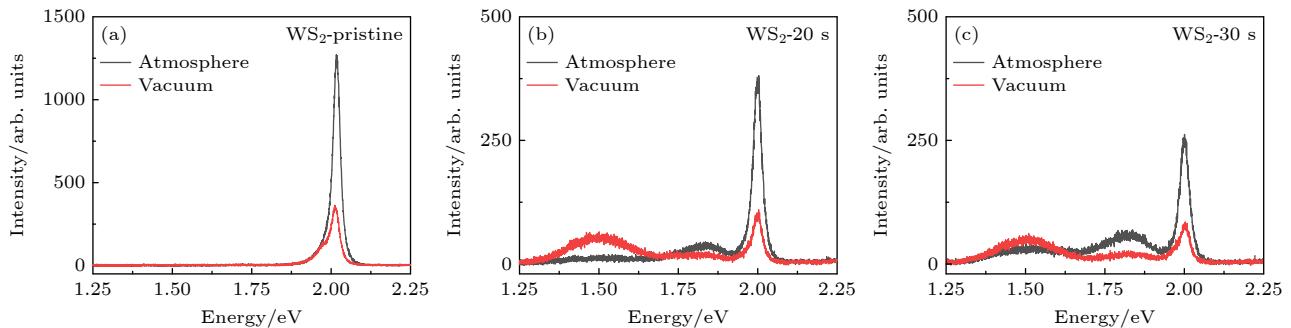


图 5 20 s 和 30 s 处理样品的时间分辨光谱 (a) 77 K; (b) 300 K

Fig. 5. Time-resolved PL of monolayer treated for 20 s and 30 s: (a) 77 K; (b) 300 K.

图 6 室温下, 大气环境和真空下单层 WS_2 的 PL (a) 未处理的单层; (b) 20 s 处理的单层; (c) 30 s 处理的单层Fig. 6. PL of monolayer WS_2 under atmosphere and vacuum conditions at room temperature: (a) Results of untreated monolayer WS_2 ; (b) results of monolayer WS_2 treated for 20 s; (c) results of monolayer WS_2 treated for 30 s.

表面形成吸附, 硫空位缺陷会有一定比例被氧原子所取代, 变成替位缺陷 (O_S)。根据第一性原理计算和实验结果, 虽然单硫空位会在带隙内形成缺陷能级, 但 O_S 缺陷并不会显著影响能带结构^[15]。一定程度上, 这种替位对硫空位缺陷形成了钝化作用, 降低了 WS_2 中激子的非辐射复合速率, 也就提高了大气环境下样品的发光强度。当样品处于真空状态下时, 由于缺少氧气、氮气的相互作用, 相应的空位缺陷态表现出其更本征的作用效果, 非辐射复合速率提高, 从而导致中性激子的发光强度降低。在这种可能情况下, 中性激子和束缚激子 X^B1 具有类似的强度变化。另一方面, 气氛环境的改变还会引起单层材料电学掺杂的变化。氧气和氮气利用空位缺陷通道, 能够起到耗尽材料中电子的作用, 使通常具有轻微 n 型掺杂的样品更接近电中性。在 n 或 p 型掺杂区域, 中性激子相关发光会由于振子强度转移到荷电激子而大幅降低, 因此在大气环境下中性激子发光达到相对较高水平^[64]。上述气氛引起的非辐射复合通道效率改变和电学掺杂的变化同步引起激子发光变强或变弱, 我们实验中观察到

的结果可能来源于两者的共同作用。在这个过程中, 位于深束缚能级 1.55 eV 处的发光反而在真空情况下有轻微电子掺杂时强度增大。这可能由于该特定类型缺陷态本身具有荷电属性, 与特定荷电激子更容易结合。在氩轰击后的单层 WSe_2 中, 研究人员观察到类似的深能级束缚态发光, 但其准确的类型还不清楚, 结合计算推导可能是金属空位、空位团簇、旋转缺陷或反位缺陷等^[43]。为了排除压强对材料发光的影响, 我们测量了在 1 个大气压下氩气环境的 PL 谱。结果表明, 氩气环境下的 PL 发光特点和真空下的发光基本一致, 说明压力的变化不是导致束缚态激子发光变化的主导因素。与此同时, 在我们的研究中, 可能由于样品转移过程的氧气和水分吸附对缺陷态的本征光学特点造成影响。在后续研究中, 处于惰性气体环境下或高真空下的样品制备、处理和测量的联合研究将能够进一步揭示不同缺陷态的本征光学特点。

除等离子体轰击外, 低能电子束的辐照也常用于单层半导体中引入空位缺陷。Komasa 等^[39] 利用高分辨率透射电镜观察了 MoS_2 单层中电子辐照

引起的硫空位，在更高功率或者更长时间的电子束照射下，还可以引入钨空位等更复杂的缺陷态。计算表明这类空位的形成能远大于硫空位缺陷^[65]，且其在禁带内形成深层能级。除了单硫空位V_S和过渡金属空位V_W外，WS₂单层中还可能在轰击处理后产生其他缺陷，如双硫空位、团簇空位和反位缺陷等。同时，钼和钨都是重原子，自旋轨道耦合较强，这也使得缺陷态的能级更为复杂。如在单层WS₂中利用扫描隧道谱对单硫空位测量，发现其禁带内形成由空位和自旋轨道耦合引起的间距250 meV的双缺陷能级结构^[45]。由于材料中的强库伦相互作用，单粒子图像下的结论在考虑激子效应后会有不同程度的改变，这使得单一手段在二维半导体的缺陷态研究中不够充分。后续，针对密度可控引入缺陷的样品，采用可调静电掺杂器件结合远场光学、原子级分辨技术等多种手段将有助于具体类型束缚激子的准确分辨。

3 总 结

本文利用氩等离子体对机械剥离的单层WS₂进行轰击处理，通过控制轰击时间引入不同类型的缺陷态。等离子体轰击时间与产生缺陷浓度通常具有一定的单调增加关系，但其微观过程往往无法精确控制。因此，这一变化关系在目前的光学研究中，往往通过典型光谱数据的变化进行定性的推断。Shi等^[8]利用氩等离子体轰击WS₂和WSe₂，利用PL和Raman的测试结果推断材料中出现缺陷和无序微晶结构的浓度随离子剂量增加而增大，同时自由激子的PL强度下降。在较高剂量下，由于微晶态出现，Raman峰出现新特征并且PL呈现蓝移。我们的实验中，观察到自由激子强度的显著下降，但Raman谱基本保持原有特征。这表明我们的样品中缺陷态浓度应该小于该工作中样品的最低情况。Carozo等^[46]在CVD制备的WS₂样品中通过室温下及液氮温区的低温PL光谱观察到微弱的束缚态激子组分，通过光谱和原子分辨成像对比，评估了样品不同位置缺陷态浓度。但这种浓度变化是生长过程特定形成的，不易调控。后续的研究中，在高质量机械解理样品中定量的缺陷态引入与变温PL光谱和STM等原子级分辨成像结合，能够为二维半导体材料的光学响应与缺陷态浓度关系提供更为准确的评估。

PL和Raman的实验结果表明，在低温下，位于1.85 eV的束缚态激子X^{B1}发光占主导，随着温度的升高，两种缺陷态激子发光强度相比中性激子迅速下降。进一步，我们利用功率依赖和时间分辨荧光测量方法验证了这些缺陷态激子的特性，相比于中性激子，束缚态激子的动力学过程明显变慢。此外，利用大气和真空环境下PL的对比，发现两种束缚态激子强度变化相反的行为。希望通过本文的实验结果，为二维半导体中引入和调控缺陷态以及准确分辨其与特定光谱的关系提供依据。

参 考 文 献

- [1] Liang Q J, Zhang Q, Zhao X X, Liu M Z, Wee A T S **2021** *ACS Nano* **15** 2165
- [2] Karaiskaj D, Thewalt M L, Ruf T, Cardona M, Pohl H J, Deviatych G G, Sennikov P G, Riemann H **2001** *Phys. Rev. Lett.* **86** 6010
- [3] Skolnick M S, Tu C W, Harris T D **1986** *Phys. Rev. B Condens. Matter* **33** 8468
- [4] Look D C, Farlow G C, Reunchan P, Limpijumnong S, Zhang S B, Nordlund K **2005** *Phys. Rev. Lett.* **95** 225502
- [5] Wang G, Chernikov A, Glazov M M, Heinz T F, Marie X, Amand T, Urbaszek B **2018** *Rev. Mod. Phys.* **90** 021001
- [6] Chernikov A, Berkelbach T C, Hill H M, Rigosi A, Li Y, Aslan B, Reichman D R, Hybertsen M S, Heinz T F **2014** *Phys. Rev. Lett.* **113** 076802
- [7] Ferrari A C, Meyer J C, Scardaci V, Casiraghi C, Lazzeri M, Mauri F, Piscanec S, Jiang D, Novoselov K S, Roth S, Geim A K **2006** *Phys. Rev. Lett.* **97** 187401
- [8] Shi W, Lin M L, Tan Q H, Qiao X F, Zhang J, Tan P H **2016** *2D Mater.* **3** 2757
- [9] Mounet N, Gibertini M, Schwaller P, Campi D, Merkys A, Marrazzo A, Sohier T, Castelli I E, Cepellotti A, Pizzi G, Marzari N **2018** *Nat. Nanotechnol.* **13** 246
- [10] Tongay S, Suh J, Ataca C, Fan W, Luce A, Kang J S, Liu J, Ko C, Raghunathanan R, Zhou J, Ogletree F, Li J B, Grossman J C, Wu J Q **2013** *Sci. Rep.* **3** 2657
- [11] Rhodes D, Chae S H, Ribeiro-Palau R, Hone J **2019** *Nat. Mater.* **18** 541
- [12] Dean C R, Young A F, Meric I, Lee C, Wang L, Sorgenfrei S, Watanabe K, Taniguchi T, Kim P, Shepard K L, Hone J **2010** *Nat. Nanotechnol.* **5** 722
- [13] Pisoni R, Kormanyos A, Brooks M, Lei Z, Back P, Eich M, Overweg H, Lee Y, Rickhaus P, Watanabe K, Taniguchi T, Imamoglu A, Burkard G, Ihn T, Ensslin K **2018** *Phys. Rev. Lett.* **121** 247701
- [14] Tanoh A O A, Alexander-Webber J, Xiao J, Delport G, Williams C A, Bretscher H, Gauriot N, Allardice J, Pandya R, Fan Y, Li Z, Vignolini S, Stranks S D, Hofmann S, Rao A **2019** *Nano Lett.* **19** 6299
- [15] Kim H, Lien D H, Amani M, Ager J W, Javey A **2017** *ACS Nano* **11** 5179
- [16] Chuang H J, Chamlagain B, Koehler M, Perera M M, Yan J, Mandrus D, Tomanek D, Zhou Z **2016** *Nano Lett.* **16** 1896
- [17] Xie Y, Wu E X, Hu R X, Qian S B, Feng Z H, Chen X J, Zhang H, Xu L Y, Hu X D, Liu J, Zhang D H **2018** *Nanoscale*

10 12436

- [18] Tosun M, Chan L, Amani M, Roy T, Ahn G H, Taheri P, Carraro C, Ager J W, Maboudian R, Javey A 2016 *ACS Nano* **10** 6853
- [19] Meng J L, Wei Z, Tang J, Zhao Y, Wang Q, Tian J, Yang R, Zhang G, Shi D 2020 *Nanotechnology* **31** 235710
- [20] Shaik A B D, Palla P 2021 *Sci. Rep.* **11** 12285
- [21] Palacios-Berraquero C, Barbone M, Kara D M, Chen X, Goykhman I, Yoon D, Ott A K, Beitner J, Watanabe K, Taniguchi T, Ferrari A C, Atature M 2016 *Nat. Commun.* **7** 12978
- [22] Koperski M, Nogajewski K, Arora A, Cherkez V, Mallet P, Veullien J Y, Marcus J, Kossacki P, Potemski M 2015 *Nat. Nanotechnol.* **10** 503
- [23] Moody G, Tran K, Lu X, Autry T, Fraser J M, Mirin R P, Yang L, Li X, Silverman K L 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 057403
- [24] Refaelly-Abramson S, Qiu D Y, Louie S G, Neaton J B 2018 *Phys. Rev. Lett.* **121** 167402
- [25] Mujeeb F, Chakrabarti P, Mahamiya V, Shukla A, Dhar S 2023 *Phys. Rev. B* **107** 115429
- [26] Manzeli S, Ovchinnikov D, Pasquier D, Yazyev O V, Kis A 2017 *Nat. Rev. Mater.* **2** 17033
- [27] Butler S Z, Hollen S M, Cao L, Cui Y, Gupta J A, Gutiérrez H R, Heinz T F, Hong S S, Huang J, Ismach A F, Johnston-Halperin E, Kuno M, Plashnitsa V V, Robinson R D, Ruoff R S, Salahuddin S, Shan J, Shi L, Spencer M G, Terrones M, Windl W, Goldberger J E 2013 *ACS Nano* **7** 2898
- [28] Zhou M F, Wang W H, Lu J P, Ni Z H 2021 *Nano Res.* **14** 29
- [29] Vaquero D, Clericò V, Salvador-Sánchez J, Martín-Ramos A, Díaz E, Domínguez-Adame F, Meziani Y M, Diez E, Quereda J 2020 *Commun. Phys.* **3** 194
- [30] Ross J S, Wu S F, Yu H Y, Ghimire N J, Jones A M, Aivazian G, Yan J Q, Mandrus D G, Xiao D, Yao W, Xu X D 2013 *Nat. Commun.* **4** 1474
- [31] Zhang X X, You Y, Zhao S Y, Heinz T F 2015 *Phys. Rev. Lett.* **115** 257403
- [32] Tang Y H, Mak K F, Shan J 2019 *Nat. Commun.* **10** 4047
- [33] You Y, Zhang X X, Berkelbach T C, Hybertsen M S, Reichman D R, Heinz T F 2015 *Nat. Phys.* **11** 477
- [34] Ye Z, Waldecker L, Ma E Y, Rhodes D, Antony A, Kim B, Zhang X X, Deng M, Jiang Y, Lu Z, Smirnov D, Watanabe K, Taniguchi T, Hone J, Heinz T F 2018 *Nat. Commun.* **9** 3718
- [35] Zhang X X, Cao T, Lu Z, Lin Y C, Zhang F, Wang Y, Li Z, Hone J C, Robinson J A, Smirnov D, Louie S G, Heinz T F 2017 *Nat. Nanotechnol.* **12** 883
- [36] Li Y, Ludwig J, Low T, Chernikov A, Cui X, Arete G, Kim Y D, van der Zande A M, Rigosi A, Hill H M, Kim S H, Hone J, Li Z, Smirnov D, Heinz T F 2014 *Phys. Rev. Lett.* **113** 266804
- [37] Zhou W, Zou X L, Najmaei S, Liu Z, Shi Y M, Kong J, Lou J, Ajayan P M, Yakobson B I, Idrobo J C 2013 *Nano Lett.* **13** 2615
- [38] Amani M, Taheri P, Addou R, Ahn G H, Kiriya D, Lien D H, Ager J W, 3rd, Wallace R M, Javey A 2016 *Nano Lett.* **16** 2786
- [39] Komasa H P, Kotakoski J, Kurasch S, Lehtinen O, Kaiser U, Krasheninnikov A V 2012 *Phys. Rev. Lett.* **109** 035503
- [40] Zhao G Y, Deng H, Tyree N, Guy M, Lisfi A, Peng Q, Yan J A, Wang C, Lan Y 2019 *Appl. Sci.* **9** 678
- [41] Chee S S, Lee W J, Jo Y R, Cho M K, Chun D, Baik H, Kim B J, Yoon M H, Lee K, Ham M H 2020 *Adv. Funct. Mater.* **30** 1908147
- [42] Li Y L, Liu W, Wang Y K, Xue Z H, Leng Y C, Hu A Q, Yang H, Tan P H, Liu Y Q, Misawa H, Sun Q, Gao Y N, Hu X Y, Gong Q H 2020 *Nano Lett.* **20** 3747
- [43] Wu Z T, Zhao W W, Jiang J, Zheng T, You Y M, Lu J P, Ni Z H 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 12294
- [44] 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 S, Quek S Y 2019 *ACS Nano* **13** 6050
- [45] Schuler B, Qiu D Y, Refaelly-Abramson S, Kastl C, Chen C T, Barja S, Koch R J, Ogletree D F, Aloni S, Schwartzberg A M, Neaton J B, Louie S G, Weber-Bargioni A 2019 *Phys. Rev. Lett.* **123** 076801
- [46] Carozo V, Wang Y, Fujisawa K, Carvalho B R, McCreary A, Feng S, Lin Z, Zhou C, Perea-López N, Elías A L, Kabius B, Crespi V H, Terrones M 2017 *Sci. Adv.* **3** e1602813
- [47] Liu H, Wang C, Liu D M, Luo J B 2019 *Nanoscale* **11** 7913
- [48] Liu H, Wang C, Zuo Z, Liu D M, Luo J B 2020 *Adv. Mater.* **32** e1906540
- [49] Greben K, Arora S, Harats M G, Bolotin K I 2020 *Nano Lett.* **20** 2544
- [50] Zhang S, Wang C G, Li M Y, Huang D, Li L J, Ji W, Wu S 2017 *Phys. Rev. Lett.* **119** 046101
- [51] Gutierrez H R, Perea-Lopez N, Elias A L, Berkdemir A, Wang B, Lv R, Lopez-Urias F, Crespi V H, Terrones H, Terrones M 2013 *Nano Lett.* **13** 3447
- [52] Tsai C, Li H, Park S, Park J, Han H S, Norskov J K, Zheng X, Abild-Pedersen F 2017 *Nat. Commun.* **8** 15113
- [53] Godde T, Schmidt D, Schmutzler J, Aßmann M, Debus J, Withers F, Alexeev E M, Del Pozo-Zamudio O, Skrypka O V, Novoselov K S, Bayer M, Tartakovskii A I 2016 *Phys. Rev. B* **94** 165301
- [54] McCreary A, Berkdemir A, Wang J, Nguyen M A, Elías A L, Perea-López N, Fujisawa K, Kabius B, Carozo V, Cullen D A, Mallouk T E, Zhu J, Terrones M 2016 *J. Mater. Res.* **31** 931
- [55] Kim M S, Yun S J, Lee Y, Seo C, Han G H, Kim K K, Lee Y H, Kim J 2016 *ACS Nano* **10** 2399
- [56] Feng J Y, Li Y Z, Li J X, Feng Q S, Xin W, Liu W Z, Xu H Y, Liu Y C 2022 *Nano Lett.* **22** 3699
- [57] Xin M, Lan W Z, Wang G, Zhou Q, Gu C Z, Liu B L 2021 *Appl. Phys. Lett.* **119** 153101
- [58] Liu H L, Yang T, Tatsumi Y, Zhang Y, Dong B J, Guo H H, Zhang Z D, Kumamoto Y, Li M Y, Li L J, Saito R, Kawata S 2018 *Sci. Rep.* **8** 11398
- [59] Chow P K, Jacobs-Gedrim R B, Gao J, Lu T M, Yu B, Terrones H, Koratkar N 2015 *ACS Nano* **9** 1520
- [60] Goodman A J, Willard A P, Tisdale W A 2017 *Phys. Rev. B* **96** 121404
- [61] Berkdemir A, Gutiérrez H R, Botello-Méndez A R, Perea-López N, Elías A L, Chia C I, Wang B, Crespi V H, López-Urias F, Charlier J C, Terrones H, Terrones M 2013 *Sci. Rep.* **3** 1755
- [62] Shang J Z, Shen X N, Cong C X, Peimyoo N, Cao B C, Eginligil M, Yu T 2015 *ACS Nano* **9** 647
- [63] Wang G, Bouet L, Lagarde D, Vidal M, Balocchi A, Amand T, Marie X, Urbaszek B 2014 *Phys. Rev. B* **90** 097403
- [64] Jadczak J, Kutrowska-Girzycka J, Kapuscinski P, Huang Y S, Wojs A, Bryja L 2017 *Nanotechnology* **28** 395702
- [65] Singh A, Singh A K 2021 *Phys. Rev. Mater.* **5** 084001

SPECIAL TOPIC—Modification of material properties by defects and dopants

Influence of defects induced by plasma-bombarded monolayer WS₂ on optical properties of bound excitons*

Liu Hai-Yang Fan Xiao-Yue Fan Hao-Jie Li Yang-Yang
 Tang Tian-Hong Wang Gang[†]

(Key Laboratory of Advanced Optoelectronic Quantum Architecture and Measurement (Ministry of Education),

Center for Quantum Physics, School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

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

Abstract

Monolayer transition metal dichalcogenides (TMDCs) exhibit exceptional properties including atomic-scale thickness, direct bandgap, and strong spin-orbit coupling, which make them have great potential applications in spintronics, optoelectronics, and other fields. Usually, materials contain various structural defects, which are either formed during preparation and growth or induced by subsequent treatments. These defects can significantly change their physicochemical properties. Consequently, controlling and comprehending defects is an important approach to adjusting the properties of these materials.

Herein, we use Ar⁺ plasma to bombard monolayer WS₂, which is exfoliated mechanically, thereby introducing defects whose density is controlled by changing the bombardment duration. The photoluminescence (PL) and Raman spectroscopic measurements at different temperatures and power values are utilized to investigate the optical properties of the defects. Furthermore, time-resolved photoluminescence is employed to unveil the dynamic behaviors of free and trapped excitons.

The bombardment can introduce different types of defects into typical two-dimensional (2D) TMDCs such as MoS₂ and WS₂. Single sulfur vacancies are frequently generated, while other defects like double sulfur vacancies or metal atom vacancies can also occur. Exciton effects dominate the optical properties of monolayer TMDCs due to reduced screening and large effective mass. At low temperatures, bound exciton emissions arise from trapped states. Our measurements reveal two types of defect-bound excitons from the PL spectra at around 1.85 eV (X^{B1}) and 1.55 eV (X^{B2}). Meanwhile, the Raman peaks of the samples before and after treatment exhibit no obvious changes, indicating that the lattice structure remains unchanged. After the Ar⁺ bombardment, the intensity of the free neutral exciton significantly decreases to 1/6 of untreated WS₂, owing to the free exciton population and the increased non-radiative centers. The dynamic processes of these two bound excitons are considerably slower than the neutral exciton's, showing the typical dynamic behavior of defect-bound excitons. Furthermore, comparison between the PL under vacuum condition and the PL under atmospheric condition shows that the intensities of the two bound excitons exhibit opposing behaviors. In an atmospheric environment, neutral excitons and bound exciton X^{B1} possess higher intensities. In the vacuum, the strength of neutral exciton and X^{B1} decrease quickly, while the intensity of deep-level bound exciton X^{B2} increases.

In summary, we observe two bound exciton states arising from specific vacancy states in monolayer WS₂ after Ar⁺ bombardment. Their energy values are 200 meV and 500 meV lower than those of the neutral exciton, with a splitting energy value being about 300 meV. The detailed evolution of the relative spectral weight with temperature and excitation power are presented. This work provides insights into the generation, control, and characteristic spectra of defects in 2D materials.

Keywords: 2D semiconductor, WS₂, defect states, exciton

PACS: 78.67.-n, 68.35.bg, 61.72.-y, 71.35.-y

DOI: [10.7498/aps.73.20240475](https://doi.org/10.7498/aps.73.20240475)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 12074033) and the Beijing Institute of Technology Science and Innovation Cultivation Program, China (Grant No. 2022CX01007).

† Corresponding author. E-mail: gw@bit.edu.cn