

InP 中点缺陷迁移机制的第一性原理计算*

闫丽彬¹⁾ 白雨蓉¹⁾ 李培¹⁾ 柳文波^{1)†} 何欢^{1)‡} 贺朝会^{1)††} 赵小红²⁾

1) (西安交通大学核科学与技术系, 西安 710049)

2) (空军工程大学航空工程学院, 西安 710038)

(2024 年 5 月 28 日收到; 2024 年 7 月 14 日收到修改稿)

磷化铟作为重要的第二代半导体材料, 具有禁带宽度大、电子迁移率高、光电转换效率高、抗辐照性能强等优点, 是制备航天器电子器件优良材料之一. 但空间辐射粒子在磷化铟电子器件中会产生点缺陷, 导致其电学性能发生严重下降. 本文采用第一性原理方法对磷化铟中点缺陷的稳态结构进行研究, 并计算了最近邻位点的缺陷迁移能. 通过构建不同电荷态点缺陷的稳态结构, 发现了 4 种稳态结构的铟间隙和 3 种稳态结构磷间隙. 研究空位点缺陷的迁移过程, 发现磷空位比铟空位迁移能高, 同时带电空位点缺陷迁移能高于中性空位. 对于间隙点缺陷迁移过程的研究发现, 相较于空位点缺陷, 间隙点缺陷迁移能更小. 在不同电荷态的铟间隙迁移过程计算中, 发现了两种不同的迁移过程. 计算磷间隙的迁移过程, 发现了特殊的中间态结构引起多路径迁移情况. 研究结果有助于深入了解磷化铟材料中缺陷的形成机制和迁移行为, 对于设计和制造空间环境中长期稳定运行的磷化铟器件有重要意义.

关键词: 磷化铟, 第一性原理, 点缺陷, 迁移

PACS: 31.15.es, 63.20.dk, 71.15.Mb, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.73.20240754

1 引言

磷化铟 (InP) 作为 III-V 族半导体材料, 具有直接带隙能带结构、高电子迁移率、高光电转换效率等优异的光电特性, 这些特性使得 InP 及其晶格匹配的化合物半导体在高速光纤链路、光放大器、调制器和太阳能电池等领域有广泛应用前景^[1,2]. 然而, 当 InP 器件在空间环境中工作时, 空间环境中存在大量辐射, 如高能粒子和宇宙射线, 会使得 InP 产生各种点缺陷, 如空位、间隙, 反位和杂质缺陷等, 这些点缺陷会在带隙内产生电子态, 引入新的缺陷能级, 影响器件性能^[3,4]. 例如, InP 基高电子迁移率晶体管在高剂量离子辐照下, 由于缺陷的

增加, 器件电学特性会明显退化^[5].

原子迁移是半导体制造工艺的一个重要影响因素. 原子在材料界面上的迁移是限制纳米电子器件尺寸缩小的因素之一. 原子在异质结构中的迁移会影响异质界面处成分的判断, 在计算器件结构参数以及选择异质结构生长模式和制造器件时必须考虑到这一点^[6,7]. 同时, 扩散过程与材料制备、加工和热处理过程中发生的许多微观结构变化也有关^[8]. 当缺陷在器件中迁移并与其他缺陷、掺杂或杂质发生反应时, 会导致缺陷对器件性能的影响加剧, 从而主导辐射损伤的退火过程, 控制器件性能恢复的速率^[9]. 所以, 对于器件, 尤其是对于辐射效应的多尺度模拟和器件性能模拟, 有关缺陷及其电荷状态、能级和迁移过程等定量信息尤为重要^[10-13].

* 国家自然科学基金 (批准号: 62104260) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: huanhe@xjtu.edu.cn

†† 通信作者. E-mail: hechaohui@xjtu.edu.cn

综上所述, 通过深入了解点缺陷的形成机制和迁移行为, 可以优化并改善材料以及器件性能。

目前, 对于 InP 中缺陷的实验研究大多数都集中在粒子辐照对 InP 电学性能、热稳定性、均匀性等的影响和点缺陷形貌及形态信息的检测上, 例如运用深能级瞬态谱、光致发光谱和热激电流谱等几种研究方法对深能级缺陷和电学特性的测试^[14-19]. 在模拟方面, 对于点缺陷的理论模拟与计算研究也大都都是缺陷形成机理的研究^[20,21]. 对于点缺陷迁移机制的研究, 在同属于闪锌矿结构的 III-V 半导体化合物中, 对砷化镓的研究较多, 如镓空位, 砷空位, 镓间隙原子和砷间隙原子在砷化镓中的迁移^[9,22-24], 而对于同结构的 InP 点缺陷的迁移机制的研究较少。

因此, 为了增进对 InP 点缺陷迁移机制的理解, 本文基于第一性原理方法研究了 InP 材料中的点缺陷的迁移能垒, 分析了点缺陷在 InP 材料中的迁移过程. 通过研究 InP 中点缺陷的迁移机制可以深入地理解和控制 InP 材料的缺陷形成和演化过程, 对于提升 InP 器件的性能和抗辐照可靠性具有关键意义。

2 计算方法

采用基于密度泛函理论 (density function theory, DFT) 的第一性原理软件 VASP^[25] (Vienna *ab initio* simulation package) 进行计算, 选用投影缀加波赝势 PAW^[26] (projector augmented wave potentials) 来描述离子实和价电子的相互作用, 交换关联函数采用 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 赝势^[27]. 本文选取 InP 闪锌矿结构作为研究对象, 其为 InP 常温常压下最稳定相^[28], In 和 P 原子的价电子组态分别为 $4d^{10}5s^25p^1$ 和 $3s^23p^3$. 对于结构优化计算, 选取了 $3 \times 3 \times 2$ 个原胞 (144 个原子) 的超胞体系. 截断能值设置为 500 eV, 并采取了 $2 \times 2 \times 3$ 的 Gamma 中心 K 点, 力的收敛标准为 0.01 eV/Å, 能量的收敛标准为 10^{-5} eV,

对于缺陷系统, 首先在 InP 晶胞中引入各种点缺陷, 本研究中主要考虑四种点缺陷: 空位缺陷 (In 空位 (V_{In})、P 空位 (V_P)) 和间隙原子缺陷 (In 间隙 (In_i)、P 间隙 (P_i)), 分别对含有不同缺陷的体系进行结构优化计算, 优化后能量最低的稳定结构作为基态, 能量较高的稳定结构为高能亚稳态. 在结构优化后, 计算了稳态结构的形成能以证

明计算的可靠性, 其中空位和间隙形成能计算分别如 (1) 式和 (2) 式所示:

$$E_f(V_P) = E(V_P, In_N P_{N-1}) - E(In_N P_N) + \mu_P, \quad (1)$$

$$E_f(In_i) = E(In_i, In_{N+1} P_N) - E(In_N P_N) - \mu_{In}, \quad (2)$$

$$\mu_{In} + \mu_P = E(In_N P_N)/N, \quad (3)$$

其中 μ_{In} 和 μ_P 分别为 In 和 P 的化学势; $E(In_N P_N)$ 为 N 个最小单元超胞的总能量; $E(V_P, In_N P_{N-1})$ 为包含一个 V_P 的 N 个最小单元超胞的总能量; $E(In_i, In_{N+1} P_N)$ 为包含一个 In_i 的 N 个最小单元超胞的总能量; $E_f(V_P)$ 和 $E_f(In_i)$ 分别为 V_P 和 In_i 的迁移能. 对于迁移能计算, 采用的是 CI-NEB 过渡态计算, 选取优化后的基态结构作为初末态进行 CI-NEB 过渡态计算, 其中力的收敛标准为 0.03 eV/Å, 能量的收敛标准为 10^{-7} eV.

3 结果与讨论

3.1 模拟参数

计算所用的 InP 材料是立方晶系, 空间群为 $F\bar{4}3m$, 晶格常数为 5.957 Å. 为了验证计算结果的可靠性, 首先通过 DFT 方法计算了 InP 材料的弹性常数和体积模量, 并与文献值进行比较, 如表 1 所列, 计算结果与实验结果具有较好的一致性。

表 1 不同方法计算的 InP 弹性性质的理论与实验值对比
Table 1. Comparison of theoretical and experimental values of InP's elastic properties calculated by different methods.

	本工作	PBE ^[29]	PBE ^[30]	实验
C_{11}/GPa	86.0	86.8	87.4	101 ^[31]
C_{12}/GPa	46.6	45.5	45.9	56 ^[31]
C_{44}/GPa	41.6	42.0	41.9	46 ^[31]
B_0/GPa	59.7	59.3	59.7	71

3.2 点缺陷的结构稳定性

鉴于 InP 和 GaAs 同属于第二代化合物半导体材料, 且都是闪锌矿结构, 因此本文对于点缺陷结构的初始构型的构造仿照 GaAs 中点缺陷^[9,32]的研究, 在晶胞中引入不同的初始构型的点缺陷, 然后进行结构优化获取稳定的点缺陷结构. 优化后的四种不同本征点缺陷结构如图 1 所示, 每个结构都包含一个本征点缺陷, 对于间隙结构, 部分所得结

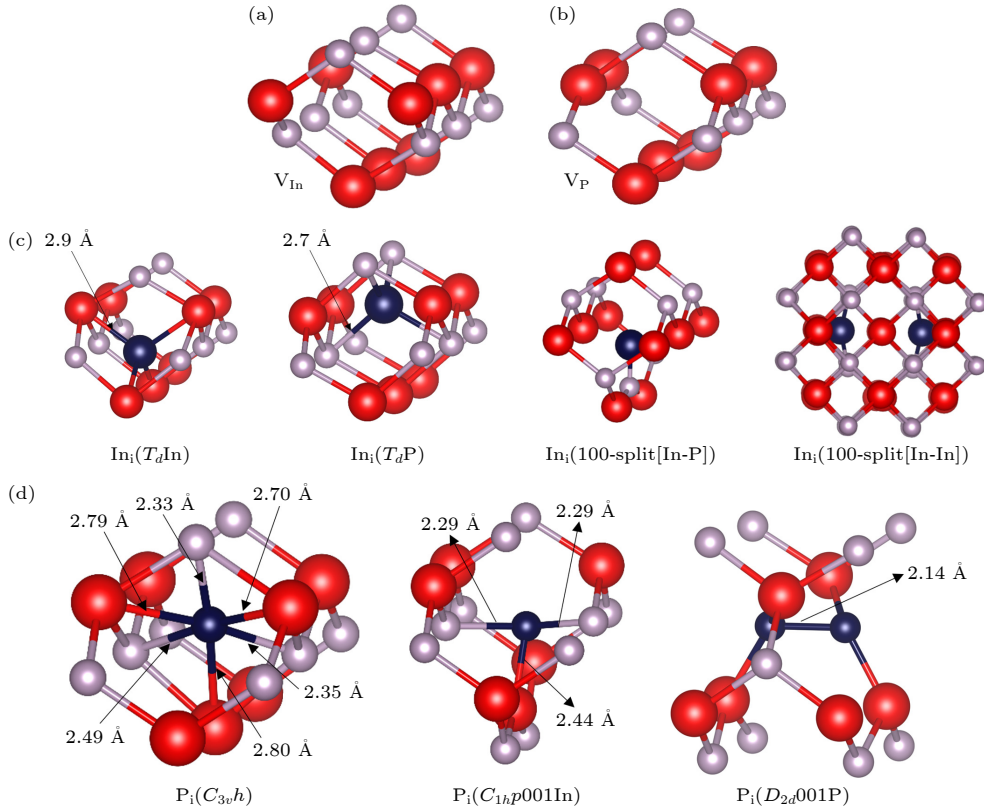


图 1 InP 中不同本征点缺陷稳定结构 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 深蓝色为 In/P 间隙原子) (a) V_{In} ; (b) V_{P} ; (c) In_i ; (d) P_i
 Fig. 1. Stable structures of different intrinsic point defects in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, and dark blue balls denote In/P interstitial atoms): (a) V_{In} ; (b) V_{P} ; (c) In_i ; (d) P_i .

构按照 Schultz 与 von Lilienfeld^[33] 在早期的 DFT 研究中提出的命名规定进行命名, 其中, 第一部分为点群对称性, 第二部分表示其几何方向、几何特征或原子特征的独特方面.

优化后的本征 V_{In} 和 V_{P} 稳定结构分别为图 1(a) 和图 1(b) 所示. 由于空位结构的简单性, 其只有一种情况, 在对构造的空位进行优化的过程中, 会发现由于空位缺陷的引入, 周围原子会向缺陷区域靠拢. 这是由于当一个原子缺失时, 其周围的原子受力会不平衡, 为了减小这种不平衡, 周围的原子会向缺陷区域移动, 以重新建立平衡.

优化后的本征 In_i 稳定结构如图 1(c) 所示. 其中 $\text{In}_i(T_d \text{In})$ 结构能量最低, 为本征 In_i 的基态结构, 在此结构中, In 间隙原子位于四个周围 In 原子构成的四面体中心, 间隙原子距离周围的 In 原子约为 2.9 Å. 此外, In_i 间隙还倾向于形成另一种四面体结构, 该结构中 In 间隙原子位于周围 P 原子构成的四面体中心, 间隙原子距离周围的 In 原子 2.7 Å. 除了以上两种四面体结构, In 间隙原子还会与另一原子形成哑铃型间隙. 首先是

$\text{In}_i(100\text{-split}[\text{In-P}])$ 结构, 此结构中 In 间隙原子与 P 原子在 [100] 方向形成一个哑铃型间隙, 该间隙 In 和 P 两原子距离为 2.4 Å. 此外, In_i 间隙还倾向于形成另一种哑铃型间隙, In 间隙原子会与另一个 In 原子在 [100] 方向形成一个哑铃型间隙, 两原子距离为 3.8 Å.

优化后的本征 P_i 稳定结构如图 1(d) 所示. $\text{P}_i(D_{2d}001\text{P})$ 结构能量最低, 为本征 P_i 的基态结构. $\text{P}_i(C_{3v}h)$ 结构中, 优化前构造的缺陷 P 间隙原子位于距离最近的三个 In 原子形成的平面中心, 同时也位于距离最近的三个 P 原子形成的平面中心; 但在优化后 P 间隙原子与三个 In 原子的夹角分别为 119.5° , 124.9° 和 115.5° , 位于 In 原子平面内, 与三个 P 原子的夹角分别为 121.6° , 115.4° , 115.9° , 没有位于同一平面, 表明 In 原子对 P 间隙原子的影响更大. $\text{P}_i(C_{1h}p001\text{In})$ 结构中, P 间隙原子位于两个距离 2.3 Å 的 P 原子中间, 与下方的 In 原子距离为 2.4 Å. $\text{P}_i(D_{2d}001\text{P})$ 结构中, P 原子与相邻的 P 原子形成了哑铃型间隙, 两原子距离为 2.1 Å.

通过对比 InP 与 GaAs 中间隙缺陷的本征点缺陷结构, 可知图 1(c) 所示的 InP 中 In_i 稳定结构与 GaAs 中 Ga_i 稳定结构相似^[32], 对于本征 P_i 稳定结构与本征 As_i 稳点结构的对比^[9], 其并没有像 In_i 与 Ga_i 那样相似. 这是由于 GaAs 与 InP 虽然具有相似的晶体结构, 但是在原子尺寸差异上 In 原子比 P 原子更大, 这些原子尺寸差异导致 In 间隙和 Ga 间隙在晶格中的位置相似, 而 P 间隙和 As 间隙在晶格中的位置有所不同.

为了进一步验证计算的准确性, 对于每个稳定结构, 如表 2 所列, 计算了其形成能与文献值进行了比较分析, 计算时所用的 In 和 P 化学势分别为 -2.71 eV 和 -5.63 eV^[21]. 根据分析结果可知, 计算值与文献值之间的一致性较好, 最大误差不超过 3%. 这表明本文中所使用的模拟参数设置是正确的.

表 2 不同本征点缺陷稳定结构体系能量和缺陷形成能汇总表

Table 2. Summary table of energy and formation energy for different intrinsic point defect stable structural systems.

缺陷种类	结构	单位原子能量 (eV/atom ⁻¹)	缺陷形成能 /eV
V_{In}	—	-4.150	4.176/4.18 ^[21]
V_{P}	—	-4.158	2.412/2.33 ^[21]
In_i	$T_d\text{In}$	-4.201	3.453
	$T_d\text{P}$	-4.202	3.366/3.366 ^[21]
	100-split[In-P]	-4.196	4.249
	100-split[In-In]	-4.189	5.191
P_i	$C_{3v}h$	-4.220	3.622
	$C_{1h}p001\text{In}$	-4.222	3.336
	$D_{2d}001\text{P}$	-4.224	3.124/3.1 ^[21]

在正常情况下, 点缺陷会引入额外的电子或引起电子的缺失, 从而使缺陷带电, 这使得 InP 晶体中的点缺陷可能具有不同的电荷态. 缺陷的电荷态及其能级可以控制半导体中载流子捕获和发射的相对速率, 从而影响少数载流子器件的性能^[9]. 因此, 对不同电荷态的点缺陷进行了研究, 通过比较不同点缺陷电荷态的存在情况, InP 中 P_i 和 In_i 通常为 +1 电荷态和 +3 电荷态, V_{In} 通常为 -3 电荷态, V_{P} 通常为 +1 电荷态^[21]. 由于点缺陷的电荷态对其在半导体材料中的电学性质和行为具有重要影响, 所以对带电点缺陷的稳态结构也进行了研究.

不同电荷态的空位点缺陷稳态结构如图 2(a)

和图 2(b) 所示, 在空位缺陷中, 周围原子向缺陷位置靠拢. 不同电荷态的 P_i 如图 2(c) 和图 2(e) 所示, 可以看到 P_i^+ 和 P_i^{+3} 的稳态结构相似, 但是其与中性 P_i 稳态结构不同, 其存在 $T_d\text{P}$ 结构, 该结构 P 间隙原子位于周围 P 原子形成的四面体中心. 通过对比能量, 虽然 P_i^+ 和 P_i^{+3} 的稳态结构具有极大的相似性, 但是其基态结构并不相同, P_i^+ ($C_{1h}p001\text{In}$) 结构为 P_i^+ 的基态, 而 P_i^{+3} 稳态结构中 P_i^{+3} ($T_d\text{P}$) 结构为基态. 不同电荷态的 In_i 结构如图 2(d) 和图 2(f) 可知, 虽然与本征点缺陷相比, 它们的部分高能亚稳态结构不同, 但是它们都具有相同类似 $T_d\text{P}$ 结构的基态. 在 In_i^+ 稳态结构中, 出现了 In_i^+ (111-split[In-P]) 结构, 该结构在 [111] 方向 In 原子和 P 原子形成哑铃型间隙, In 原子与 P 原子间距离为 2.4 Å. In_i^{+3} 稳态结构中, In_i^{+3} (100-split[In-In]) 相比中性点缺陷, In-In 哑铃型间隙间距离更近, 为 3.05 Å.

3.3 点缺陷迁移机制

对于缺陷迁移过程的计算, 选定结构优化中的基态作为研究对象, 并选取距离最近的两个同种点缺陷的稳定结构作为初末态, 由于闪锌矿结构的对称性, 所以只需要考虑一个方向的迁移. 对于迁移路径的选择, 参考了 GaAs 中点缺陷的迁移过程^[9,32].

中性 V_{In} 的迁移能垒图如图 3(a) 所示, 位于 In 空位最近邻位的 In 原子首先破坏 In—P 键, 然后移动到初始状态与最终位置的中间, 由于原子间相互作用力, 其迁移方向并不是直线, 迁移会略远离迁移方向最近的 P 原子, 然后迁移到最终位置, 形成 V_{In} . 这种迁移路径对应的迁移能为 1.87 eV. 对于 $\text{V}_{\text{In}}^{-3}$ 迁移机制的计算, 如图 3(b) 所示, 相比于中性空位迁移过程, 带电空位点缺陷引起周围原子移动幅度更大, 随着最近邻位 In 原子向最终位置的迁移, 其距离迁移方向最近的 P 原子也会随之发生移动, 但在 In 原子移向最终位置后, P 原子会复位. 对应于这种迁移路径的迁移能为 2.08 eV, 比中性空位迁移能更大. 这是由于带电缺陷与周围的电子或空穴发生库仑相互作用, 引入额外的势垒, 使得带电缺陷在晶体中移动时需要克服更高的势垒, 从而导致其迁移能增加.

V_{P} 的迁移机制如图 4 所示, 中性 V_{P} 的迁移能垒图如图 4(a) 所示, 其与中性 In 空位迁移过

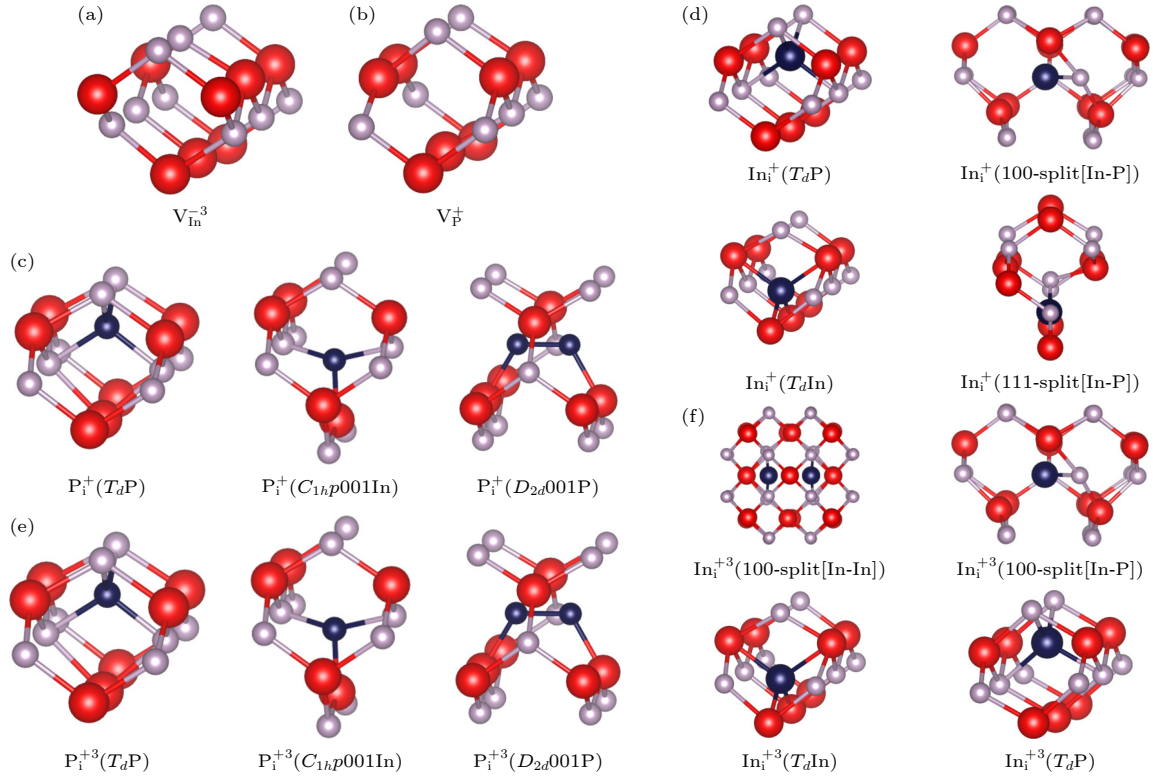


图 2 InP 不同带电点缺陷稳定结构 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 深蓝色为 In/P 间隙原子) (a) V_{In}^{-3} ; (b) V_{P}^{+} ; (c) P_{i}^{+} ; (d) In_{i}^{+} ; (e) P_{i}^{+3} ; (f) $\text{In}_{\text{i}}^{+3}$

Fig. 2. Stable structures of different charged point defects in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, and dark blue balls denote In/P interstitial atoms): (a) V_{In}^{-3} ; (b) V_{P}^{+} ; (c) P_{i}^{+} ; (d) In_{i}^{+} ; (e) P_{i}^{+3} ; (f) $\text{In}_{\text{i}}^{+3}$.

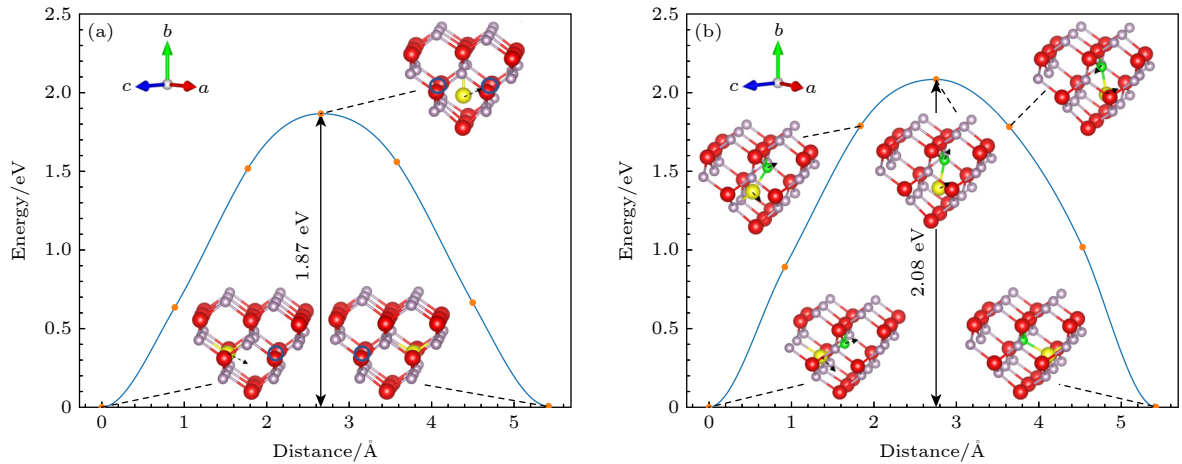


图 3 InP 中不同 In 空位点缺陷迁移能垒图 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 黄色为迁移的 In 原子, 绿色为迁移的 P 原子) (a) V_{In} ; (b) V_{In}^{-3}

Fig. 3. Migration energy barrier diagram for different In vacancy defects in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, the yellow ball denote the migrating In atom and the green ball is the migrating P atom): (a) V_{In} ; (b) V_{In}^{-3} .

程相似, 位于 P 空位最近邻位的 P 原子首先破坏 In—P 键, 然后移动到初始状态与最终位置的中间, 由于原子间相互作用力, 其在迁移方向会稍微远离上方的 In 原子, 最后直接迁移到最终位置, 形成 V_{P} , 这种迁移路径对应的迁移能为 2.19 eV. 对

于 V_{P}^{+} 迁移机制的计算, 如图 4(b) 所示, 相比于中性空位迁移过程, 带电空位点缺陷引起周围原子移动幅度更大. 随着最近邻位 P 原子向最终位置的迁移, 在其迁移方向的 In 原子也会随着发生移动, 但在 P 原子移向最终位置后, In 原子会复位. 对应于

这种迁移路径的迁移能为 2.23 eV, 比中性空位迁移能更大. 这也是由于带电缺陷与周围的电子或空穴发生库仑相互作用, 导致带电缺陷在晶体中移动时需要克服更高的势垒, 从而导致其迁移能增加.

比较 P 空位的迁移能和 In 空位的迁移能, 发现 P 空位的迁移能大于 In 空位的迁移能. 这是因为 P 原子的原子半径更小, 在相同的晶格结构中, 当形成空位时, 周围的原子会更加紧密, 周围晶格对磷原子形成了较强的阻碍作用, 迁移这些原子需要克服更高的能量势垒.

对于 In_i^{+3} 的 CI-NEB 计算结果如图 5 所示, 图 5(a) 为 In_i^{+3} 迁移过程, 其迁移过程可分为 In_i^{+3}

($T_d\text{P}$) $\rightarrow \text{In}_i^{+3}(T_d\text{In})$ 和 $\text{In}_i^{+3}(T_d\text{In}) \rightarrow \text{In}_i^{+3}(T_d\text{P})$ 两部分. 这两部分是个对称的过程, 第一部分中, $\text{In}_i^{+3}(T_d\text{P})$ 基态结构先迁移到图中的 2 号结构达到能量最高, 然后再移动到 $\text{In}_i^{+3}(T_d\text{In})$ 亚稳态结构, 此过程中迁移能为 1.43 eV, 与第二部分 $\text{In}_i^{+3}(T_d\text{In}) \rightarrow \text{In}_i^{+3}(T_d\text{P})$ 迁移能相等. 其相对位置示意图如图 5(b) 所示, 其中由于闪锌矿结构的对称性可知, 两部分迁移过程中峰位置结构, 即 2 号与 4 号结构相同, 且由图 5(b) 可知, 迁移路径也对称, 其迁移过程在 (110) 面上进行.

与 In_i^{+3} 的迁移过程不同, In_i^{+} 迁移过程并不对称, 其迁移过程同样可分为 $\text{In}_i^{+}(T_d\text{P}) \rightarrow \text{In}_i^{+}(T_d\text{In})$

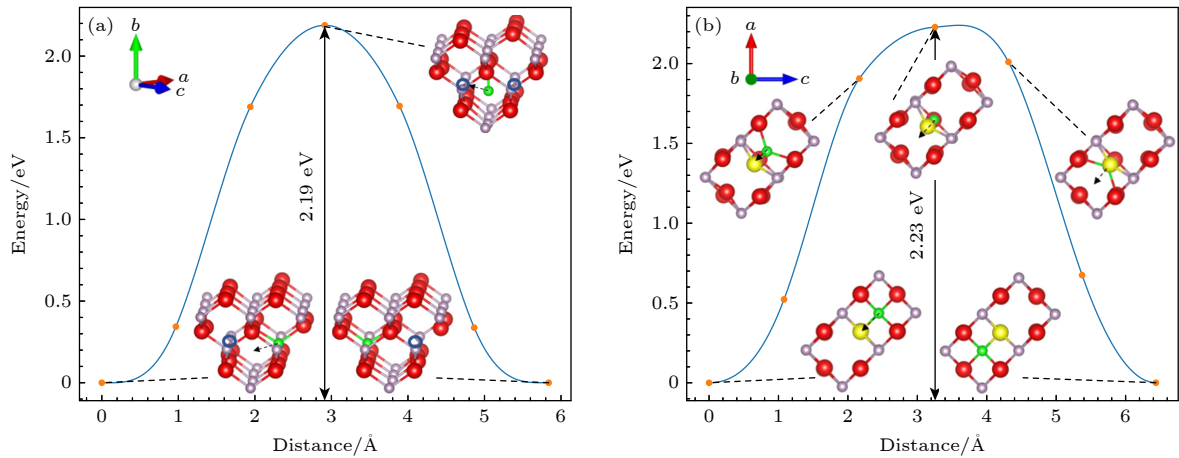


图 4 InP 中不同 P 空位点缺陷迁移能垒图 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 黄色为迁移的 In 原子, 绿色为迁移的 P 原子) (a) V_P ; (b) V_P^+

Fig. 4. Migration energy barrier diagram for different P vacancy defects in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms and the green ball is the migrating P atom): (a) V_P ; (b) V_P^+ .

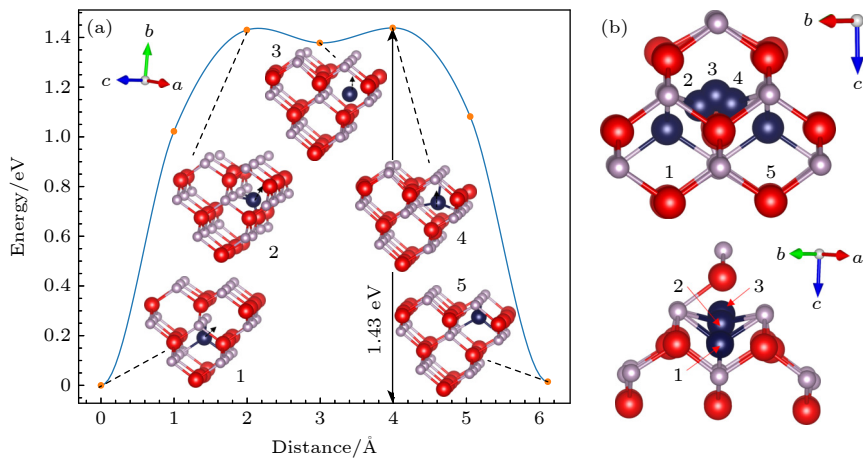


图 5 InP 中 In_i^{+3} 迁移能垒图 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 深蓝色为 In 间隙原子) (a) 迁移能垒图; (b) 能垒图各结构相对位置

Fig. 5. In_i^{+3} point defect migration energy barrier diagram in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, and dark blue balls denote In interstitial atoms): (a) Migration energy barrier diagram; (b) relative positions of structures in energy barrier diagram.

和 $\text{In}_i^+ (T_d\text{In}) \rightarrow \text{In}_i^+ (T_d\text{P})$ 两部分, 其 CI-NEB 计算结果如图 6(a) 所示, 第一部分中, $\text{In}_i^+ (T_d\text{P})$ 基态结构先迁移到距离为 1.25 Å 的图示峰位置对应结构, 达到能量最高点, 然后再移动到 $\text{In}_i^+ (T_d\text{In})$ 亚稳态结构, 其迁移能为 1.21 eV, 第二部分由 $\text{In}_i^+ (T_d\text{In})$ 结构移动到 $\text{In}_i^+ (T_d\text{P})$ 结构, 迁移能明显变小. 由如图 6(b) 所示的相对位置可知, In_i^+ 迁移过程并不在一个平面内进行, 迁移过程并不对称, 相比 In_i^{+3} 1.43 eV 的迁移能, In_i^+ 迁移能更小, 仅为 1.21 eV. 这是由于 +3 电荷态的 In 间隙具有更高的电荷态, 它与周围原子的相互作用更强, 因此需要更多的能量来克服相互作用, 进行迁移.

对于 P_i^{+3} 的迁移过程, 其向最近邻位的迁移过

程与其他间隙不同, 呈现多路径迁移过程, 其 CI-NEB 计算结果如图 7(a) 所示, 该迁移过程是一个对称型的过程, 由 $\text{P}_i^{+3} (T_d\text{P}) \rightarrow \text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In})$, $\text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In}) \rightarrow \text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In})$ 和 $\text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In}) \rightarrow \text{P}_i^{+3} (T_d\text{P})$ 三部分组成. 首先, P 间隙原子由 $\text{P}_i^{+3} (T_d\text{P})$ 结构的基态迁移 1.67 Å 到 $\text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In})$ 结构, 到达迁移势垒图的第 1 个谷, 该迁移路径迁移能为 1.00 eV. 然后, $\text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In})$ 结构迁移到另一个 $\text{P}_i^{+3} (C_{1h}p001\text{In})$ 结构, 达到迁移势垒图的第 2 个谷, 这个过程中存在一个特殊结构, 使得形成一个更高的峰, 该峰值结构示意图如图 7(b) 所示, P 间隙原子在 [101] 方向位于两个 In 原子晶格中间, 其在 [010] 方向位于 P 原子的正上方, 距

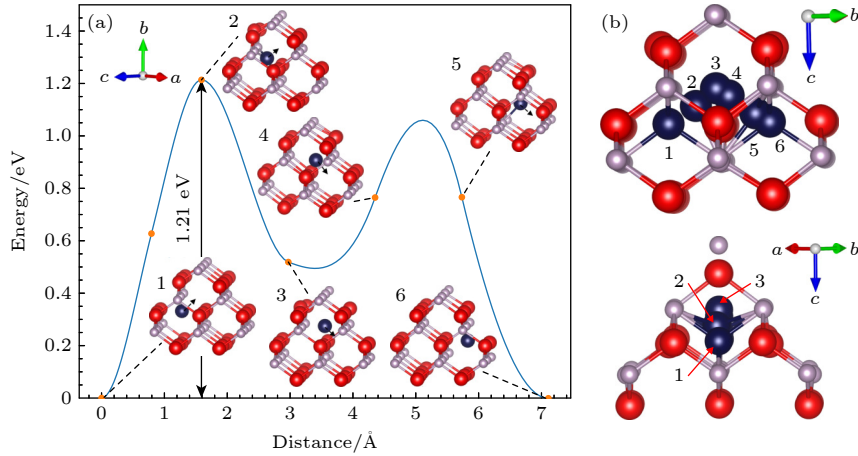


图 6 InP 中 In_i^+ 迁移能垒图 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 深蓝色为 In 间隙原子) (a) 迁移能垒图; (b) 能垒图各结构相对位置
Fig. 6. In_i^+ point defect migration energy barrier diagram in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, and dark blue balls denote In interstitial atoms): (a) Migration energy barrier diagram; (b) relative positions of structures in energy barrier diagram.

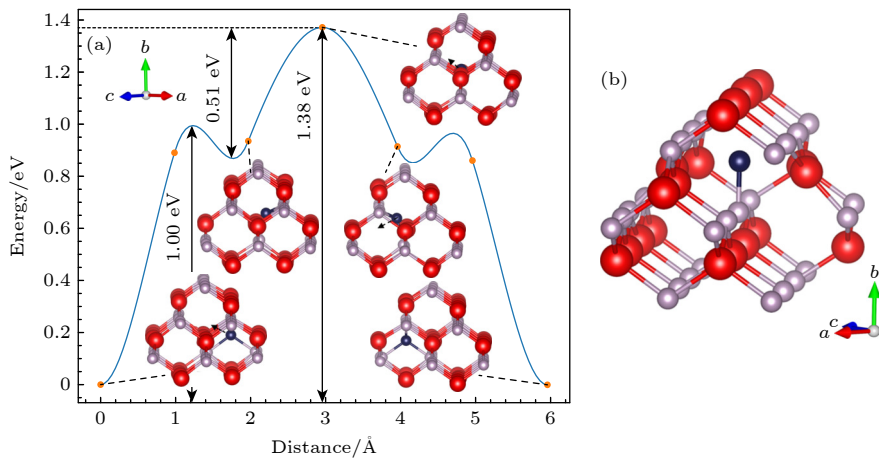


图 7 InP 中 P_i^{+3} 迁移能垒图 (红色为 In 原子, 灰色为 P 原子, 深蓝色为 P 间隙原子) (a) 迁移能垒图; (b) 迁移路径峰值对应结构
Fig. 7. Migration energy barrier diagram for P_i^{+3} point defect in InP (red balls denote In atoms, gray balls denote P atoms, and dark blue balls denote P interstitial atoms): (a) Migration energy barrier diagram; (b) peak corresponding structures.

离其 2.06 Å. 这个位置 P 间隙原子与周围原子的相互作用更强, 因此需要更多的能量来克服相互作用并进行迁移, 所以出现了最高的峰, 对于该迁移过程迁移能为 0.51 eV. 最后, 第三部分迁移过程与第一部分相对称, P 间隙原子由 P_i^{+3} ($C_{1h}p001\text{In}$) 结构迁移 1.67 Å 到 P_i^{+3} ($T_d\text{P}$) 结构. 整个多路径迁移过程 P_i^{+3} 迁移能为 1.38 eV.

通过对比 P_i^{+3} 与 In_i^{+3} 的迁移能垒图, 发现 P_i^{+3} 与 In_i^{+3} 基态结构中间隙原子所处环境相似, 所带电荷量相同, 但是 P_i^{+3} 迁移能更小, 且 P_i^{+3} 出现了多路径迁移情况. 这是由于 P 原子较小, 原子之间的相互作用较弱, 迁移过程中需要克服的能量势垒更低. 并且 P 间隙原子更容易位于两个 In 原子晶格中间, 所以更容易形成图 7(b) 所示的特殊结构, 造成多路径迁移情况.

通过对比间隙点缺陷与空位点缺陷的迁移能, 发现间隙点缺陷迁移能明显较小, 这是由于当一个间隙原子迁移到另一个间隙位置时, 只需要破坏少数几个原子间的键, 而不需要像在空位迁移那样破坏大量键, 这样减少了能量的消耗, 使间隙迁移能更低.

4 结 论

本文采用第一性原理方法研究了 InP 材料中点缺陷稳态结构、迁移机制及迁移能, 得到的主要结论如下:

1) 对于空位点缺陷, 其结构简单, 仅对存在的一种构型进行结构优化; 对于间隙点缺陷, 以九种 P_i 初始构型和八种 In_i 初始构型进行结构优化, 研究发现, 本征 In_i 和带电 In_i 存在四个稳态结构, 本征 P_i 和带电 P_i 则存在三个稳态结构.

2) 以各个点缺陷的基态结构为初态计算了其迁移到最近邻位之间的迁移过程. 对于空位的迁移过程, 发现带电空位迁移能更小, 且发现相较于 In 空位, P 空位的迁移能更大. 由于间隙原子迁移时破坏的键少, 相较于空位的迁移能, 间隙迁移能明显较小.

3) 计算带电缺陷迁移过程, 发现由于高电荷态缺陷与周围原子的相互作用更强, 需要更多的能量来克服相互作用, 并进行迁移, 所以高电荷态缺陷迁移能大于低电荷态, 且对于相同结构不同电荷态的 In_i 迁移过程, 发现了对称和不对称两种不同

的迁移机制. 此外, 研究发现了 P_i^{+3} 多路径迁移机制, 最高峰位置独特结构使得间隙原子与周围原子的相互作用更强, 因此需要更多的能量来克服相互作用并进行迁移.

本文的计算结果有利于揭示 InP 材料中点缺陷的迁移机制, 也为 InP 材料的缺陷相关研究提供参考.

参考文献

- [1] Mokkaapati S, Jagadish C 2009 *Mater. Today* **12** 22
- [2] Beling A, Campbell J C 2009 *J. Lightwave Technol.* **27** 343
- [3] Bai Y R, Li Y H, Liu F, Liao W L, He H, Yang W T, He C H 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 172401 (in Chinese) [白雨蓉, 李永宏, 刘方, 廖文龙, 何欢, 杨卫涛, 贺朝会 2021 物理学报 **70** 172401]
- [4] Li W, Bai Y R, Guo H X, He C H, Li Y H 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 082401 (in Chinese) [李薇, 白雨蓉, 郭昊轩, 贺朝会, 李永宏 2022 物理学报 **71** 082401]
- [5] Rathi S, Jogi J, Gupta M, Gupta R S 2009 *Microelectron. Reliab.* **49** 1508
- [6] Bauer S, Sichkovskiy V, Schnabel F, Sengül A, Reithmaier J P 2019 *J. Cryst. Growth* **516** 34
- [7] Shamirzaev T S, Debus J, Abramkin D S, Dunker D, Yakovlev D R, Dmitriev D V, Gutakovskii A K, Braginsky L S, Zhuravlev K S, Bayer M 2011 *Phys. Rev. B* **84** 155318
- [8] Mehrer H 2007 *Diffusion in Solids* (Berlin, Heidelberg: Springer Verlag)
- [9] Wright A F, Modine N A 2016 *J. Appl. Phys.* **120** 215705
- [10] Wampler W R, Myers S M 2015 *J. Appl. Phys.* **117** 045707
- [11] Myers S M, Cooper P J, Wampler W R 2008 *J. Appl. Phys.* **104** 044507
- [12] He C H, Tang D, Li Y H, Zang H 2019 *At. Energy Sci. Technol.* **53** 2106 (in Chinese) [贺朝会, 唐杜, 李永宏, 臧航 2019 原子能科学技术 **53** 2106]
- [13] Tang D, He C H, Zang H, Li Y H, Xiong C, Zhang J X, Zhang P, Tan P K 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084209 (in Chinese) [唐杜, 贺朝会, 臧航, 李永宏, 熊涔, 张晋新, 张鹏, 谭鹏康 2016 物理学报 **65** 084209]
- [14] Ogura M, Mizuta M, Onaka K, Kukimoto H 1983 *Jpn. J. Appl. Phys.* **22** 1502
- [15] Tapster P R 1983 *J. Cryst. Growth* **64** 200
- [16] Rybicki G C, Zorman C A 1994 *J. Appl. Phys.* **75** 3187
- [17] Walters R J, Summers G P 1991 *J. Appl. Phys.* **69** 6488
- [18] Ando K, Yamaguchi M, Uemura C 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3041
- [19] McAfee S R, Capasso F, Lang D V, Hutchinson A, Bonner W A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 6158
- [20] Liu J, Song Y, Xu X, Li W, Yang J, Li X 2023 *J. Appl. Phys.* **134** 115702
- [21] Mishra R, Restrepo O D, Kumar A, Windl W 2012 *J. Mater. Sci.* **47** 7482
- [22] Zollo G, Gala F 2012 *New J. Phys.* **14** 053036
- [23] El-Mellouhi F, Mousseau N 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205207
- [24] Levasseur-Smith K, Mousseau N 2008 *J. Appl. Phys.* **103** 113502
- [25] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [26] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [27] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77**

3865

- [28] Basic Parameters of Indium Phosphide (InP) <https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/InP/basic.html> [2024-04-04]
- [29] Phluengphon P, Bovornratanaraks T, Pinsook U 2017 *J. Alloys Compd.* **700** 98
- [30] Bastos C M O, Sabino F P, Sipahi G M, Da Silva J L F 2018 *J. Appl. Phys.* **123** 065702
- [31] Martienssen W, Warlimont H 2005 *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data* (Berlin, Heidelberg: Springer Press) p647
- [32] Malouin M A, El-Mellouhi F, Mousseau N 2007 *Phys. Rev. B* **76** 045211
- [33] Schultz P A, von Lilienfeld O A 2009 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **17** 0840007

First-principles calculations of point defect migration mechanisms in InP*

Yan Li-Bin¹⁾ Bai Yu-Rong¹⁾ Li Pei¹⁾ Liu Wen-Bo^{1)†} He Huan^{1)‡}

He Chao-Hui^{1)††} Zhao Xiao-Hong²⁾

1) (Department of Nuclear Science and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

2) (College of Aeronautical Engineering, Air Force Engineering University, Xi'an 710038, China)

(Received 28 May 2024; revised manuscript received 14 July 2024)

Abstract

As an important second-generation semiconductor material, indium phosphide (InP) possesses excellent advantages such as a wide bandgap, high electron mobility, high photoelectric conversion efficiency, and strong radiation resistance. It is considered an excellent material for electronic devices in aerospace applications. However, point defects generated by space radiation particles in InP electronic devices can cause their electrical performance to degrade severely. In this study, first-principles calculations are employed to investigate the stable structures of point defects in InP and calculate the migration energy values of nearest-neighbor defects. Four stable structures of In vacancies and three stable structures of P vacancies are identified by constructing the stable structures of point defects in different charge states. The migration process of vacancy defects is studied, revealing that the migration energy of P vacancies is higher than that of In vacancies. Moreover, charged vacancy defects exhibit higher migration energy values than neutral vacancies. Regarding the migration process of interstitial defects, it is found that the migration energy of interstitial defects is smaller than that of vacancy defects. In the calculation of In interstitial migration process with different charge states, two different migration processes are found. Besides, during the migration calculations of P interstitial, a special intermediate state is discovered, resulting in multiple paths migrating to the nearest-neighbor position in the migration energy barrier diagram. The research results are helpful to understand the formation mechanism and migration behavior of defects in InP materials, and are important in designing and manufacturing InP devices with long-term stable operation in space environment.

Keywords: InP, first principles, point defects, migration

PACS: 31.15.es, 63.20.dk, 71.15.Mb, 71.55.Eq

DOI: 10.7498/aps.73.20240754

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 62104260).

† Corresponding author. E-mail: liuwenbo@xjtu.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: huanhe@xjtu.edu.cn

†† Corresponding author. E-mail: hechaohui@xjtu.edu.cn

InP中点缺陷迁移机制的第一性原理计算

闫丽彬 白雨蓉 李培 柳文波 何欢 贺朝会 赵小红

First-principles calculations of point defect migration mechanisms in InP

Yan Li-Bin Bai Yu-Rong Li Pei Liu Wen-Bo He Huan He Chao-Hui Zhao Xiao-Hong

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 183101 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20240754

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20240754>

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

MoSi₂N₄的本征点缺陷以及掺杂特性的第一性原理计算

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

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

Si对Inconel 718合金中 γ 相影响的第一性原理研究

First-principles study of influence of Si on γ phase in Inconel 718 alloy

物理学报. 2023, 72(18): 186301 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230583>

单层缺陷碲烯电子结构与光学性质的第一性原理研究

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

物理学报. 2021, 70(16): 166301 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210271>

扭转单壁碳纳米管的第一性原理研究

First-principles study of torsional single-walled carbon nanotubes

物理学报. 2023, 72(19): 197302 <https://doi.org/10.7498/aps.72.20230566>

Nb⁵⁺掺杂钛酸锶结构与性能的第一性原理研究

First principles study of structure and property of Nb⁵⁺-doped SrTiO₃

物理学报. 2021, 70(22): 227101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211241>

In掺杂h-LuFeO₃光吸收及极化性能的第一性原理计算

First principles calculation of optical absorption and polarization properties of In doped h-LuFeO₃

物理学报. 2021, 70(3): 037101 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201287>