arXiv:2302.04901v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 Feb 2023

硒化锑中的四电子负 U 空位缺陷

Xinwei Wang,[1] Se´an R. Kavanagh,[1,2] David O. Scanlon,[2] and Aron Walsh[1,3,*]

[1] *Thomas Young Centre and Department of Materials, Imperial College London, Exhibition Road, London SW7 2AZ, UK*

[2] *Thomas Young Centre and Department of Chemistry, University College London, 20 Gordon Street, London WC1H 0AJ, UK* [3] *Department of Physics, Ewha Womans University, Seoul 03760, Korea*（日期：2023年2月13日）

负 U 行为是指缺陷捕获第二个电荷载流子的能力强于捕获第一个的现象，这种现象已在许多主体晶体中得到证实。本文报告了硒化锑中两种空位缺陷的四载流子跃迁。我们采用全局结构搜索策略，从第一性原理出发探索缺陷能量景观，发现了此前未曾认识到的构型，这些构型促成了显著的电荷重新分布。对可及电荷态进行热力学分析后发现，V_{Se} 和V_{Sb} 均存在四电子负 U 跃迁（$\Delta q = 4$），因此，硒化锑中的 *all* 本征缺陷表现出两性行为，这会影响其在太阳能电池中的应用。据我们所知，此前尚未在该化合物或其他化合物中研究过四电子负 U 行为。这种反常行为由价态交替促成，即局部成键环境发生重构；这一特征在硒和锑中均可见。

点缺陷不可避免，并在半导体器件的性能中发挥着决定性作用[1]。它们局域于真实空间中，并可充当电荷陷阱。如果稳定化能（例如来自结构弛豫和交换相互作用）补偿两个载流子之间的位点库仑排斥能，则某个缺陷可能捕获两个同类型的电荷载流子，且捕获第二个载流子时的结合能大于捕获第一个时的结合能[2, 3]。捕获额外电荷载流子所需付出的能量代价定义为 Hubbard 关联能（U）[4], ，而具有负关联能的此类缺陷则称为负 U 中心。负 U 概念最早由 Anderson 提出 [5]，用于解释硫属化物玻璃中成对电子的偏好；随后 Street 和 Mott[6] 将其扩展到同类材料中的缺陷。Kastner 等人 [7] 随后提出了价态交替模型，用于解释由悬挂键引起的原子重构。他们指出，价态交替不仅适用于非晶态和晶态硫属化物，也适用于含有第 V 族原子的材料（例如砷、锑和铋）。此后，在许多超出硫属化物范畴的体系中也广泛报道了负 U 行为（包括氧化物、碳化物、硅以及化合物半导体，如砷化镓和碲化镉）。[3, 8–11]。

硒化锑 (Sb_2Se_3) 凭借出色的电子和光学性质[12]，已成为一种储量丰富且环境友好的薄膜太阳能电池吸收层。尽管过去十年间其光电转换效率 (PCE) 取得了显著进展，但纪录效率仍为 10.57 %[13], ，远低于 ∼30% 的详细平衡极限以及其他商业太阳能电池的性能。器件性能的一大制约因素是 Sb_2Se_3 中的缺陷辅助复合[14]。实验测量[15–18]和第一性原理计算 [19–23]已广泛用于研究 Sb_2Se_3 中的点缺陷。热导纳谱 (TAS)、深能级瞬态谱 (DLTS) 和光学深能级瞬态谱 (ODLTS) 等缺陷检测技术能够提供缺陷密度和能级信息，而缺陷原子身份的鉴定则高度依赖于理论计算得出的热力学跃迁能级 (TL)[24]。因此，准确预测缺陷行为及其跃迁能级位置至关重要。

在固体中模拟点缺陷的标准流程中，只需在原本完好的超胞中移除、添加或替换一个原子，同时固定其余所有原子，即可生成缺陷结构。然后从这些未经扭曲的初始构型出发，进行基于梯度的结构弛豫，以获得平衡缺陷几何构型。然而，这种方法会在势能面（PES）上找到最接近高对称初始结构的局部极小构型，但它未必是真正的基态缺陷结构[25]。因此，得到的结构可能处于亚稳态，预测性质也会受到严重影响。最近的研究已表明，这一问题普遍存在；对于具有低对称性晶体结构和灵活键合环境的体系（如 Sb_2Se_3 ），这一问题预计会进一步加剧，因为这类体系的势能面复杂，且存在许多局部极小值[26]。

在本研究中，受硫属化物半导体中观察到的价态交替现象以及近期 ShakeNBreak[27] 全局势能面搜索方法的发展所启发，我们重新研究了 Sb_2Se_3中空位可存在的电荷态及结构。我们发现，先前的理论研究 [19–23] 仅考虑了有限的一组可能电荷态（对应于传统的缺陷行为），并采用了上述标准缺陷建模方法，未对低能结构构型进行全面搜索。

* a.walsh@imperial.ac.uk

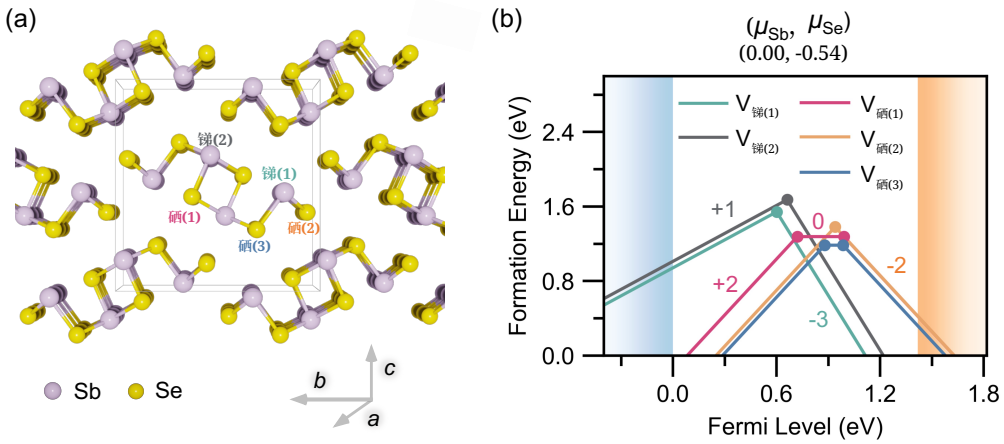

图 1. (a) Sb_2Se_3 的基态晶体结构（*Pnma* 空间群）。常规晶胞以长方体表示。(b) 富 Sb 平衡生长条件下 V_{Se} 和 V_{Sb} 的缺陷形成能图。线条旁标出电荷态，跃迁能级以实心圆表示。蓝色表示价带顶（VBM），设为 0 电子伏特；橙色表示导带。

这导致人们对 Sb_2Se_3，中缺陷的认识并不完整，未能发现空位的价态交替现象及其强烈的自补偿行为。具体而言，V_{Sb} 被报道为浅受主，可呈现 0、-1、-2 和 -3 电荷态；V_{Se} 则被报道为深施主，可呈现 0、 +1 和 +2电荷态[19–23]。在此，我们揭示 V_{Sb} 和 V_{Se} 实际上均具有两性：V_{Sb} 具有非常规的稳定正电荷态，而 V_{Se}具有稳定负电荷态。此外，我们预测，锑空位和硒空位均存在四电子负 U跃迁。

采用 Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[30]，在 Kohn-Sham 密度泛函理论（DFT）[28, 29] 框架下计算了 Sb_2Se_3 中空位缺陷的平衡几何结构和电子结构。计算使用投影缀加波（PAW）方法[31]，并采用经收敛测试的 350 电子伏特平面波能量截断。结构弛豫和总能量静态计算均采用 Heyd-Scuseria-Ernzerhof 杂化泛函（HSE06）[32, 33] 和 D3色散校正[34] 。对原子位置进行优化，直至每个原子所受的 Hellman-Feynman 力低于 0.01 电子伏特/atom。使用 SHAKENBREAK[27]获得初始缺陷构型，并在常规晶胞的 3×1×1 (11.86 Å×11.55 Å×11.93 Å) 超胞中进行计算。此处采用化学引导的缺陷周围局部键畸变，并对超胞中的所有原子施加随机扰动，以采样缺陷势能面并确定可能降低能量的重构。工作流程和详细信息见 S1 节。缺陷形成

电荷态D q 下缺陷的能量定义为[24, 35]:

$$\Delta E^f_{D,q} = E_{D,q} - E_{\text{host}} + \sum_i n_i\mu_i + qE_F + E_{\text{corr}} \quad (1)$$

其中，$E_{D,\ q}$ 和 E_{host} 分别表示含有和不含缺陷 D 的超胞总能量。 n_i和 μ_i 分别表示添加（$n_i < 0$）或移除（$n_i > 0$）的 i 型原子的数量和化学势。 E_F 表示费米能级， E_{corr} 是用于修正周期性边界条件下带电缺陷间虚假相互作用的修正项。本研究采用 Kumagai和Oba [36] 提出的修正方案，该方案考虑了各向异性介电屏蔽。

*Sb*中的空位可呈现的电荷态$_2Se_3$。如图1(a)所示，Sb_2Se_3 的基态晶体结构为正交晶系，其中准一维（1D）$[Sb_4X_6]_n$ 链带通过较弱的相互作用堆叠在一起[12]。与具有三维（3D）连接结构的传统晶体相比，这种独特的晶体结构使其更能耐受较大的局部晶格形变。由于晶体对称性较低，存在两个不等价的Sb位点和三个不等价的Se位点（如图1(a)所示），本研究考虑了所有这些位点。图1(b)中的缺陷形成能图展示了Sb_2Se_3中空位缺陷的热力学稳定电荷态随带隙内费米能级的变化。如预期所示，局部环境不同的多个不等价位点会导致同类型缺陷的性质存在细微但显著的差异。与先前研究 [19–23], 0 一致，V_{Se}的电荷态和V_{Sb}的-3电荷态被发现是稳定的。另一方面，也发现了V_{Se} 的异常-2电荷态以及V_{Sb} 的 +1 电荷态，揭示了V_{Se} 和V_{Sb}均具有很强的两性行为。因此，V+1中间隙位置出现了（

/-3）电荷跃迁能级，无论Sb位点为何，这表明费米能级的变化会使每个空位俘获或释放四个电子。同样，$V_{Se(2)}$中也发现了四电子（+2/-2）跃迁能级，而$V_{Se(1)}$和$V_{Se(3)}$分别具有（+2/0）和（0/-2）跃迁能级。因此，V_{Sb}和V_{Se}都是两性负U中心；$V_{Se(1)}$和$V_{Se(3)}$中则存在更常见的双电子负U能级（尽管各自都表现出两个此类能级），而$V_{Sb(1)}$、$V_{Sb(2)}$和$V_{Se(2)}$则具有罕见的四电子转移能级。值得注意的是，先前研究曾报道Sb_2Se_3[20, 23]，中的反位缺陷和间隙缺陷具有两性行为，但由于需要采用上述结构搜索方法，尚未发现空位具有这种行为。因此，我们的结果表明，Sb_2Se_3中的所有本征缺陷实际上都具有两性，能够俘获电子和空穴，并产生强烈的离子电荷补偿。这些性质会对Sb_2Se_3，中的缺陷介导载流子俘获、复合和掺杂能力产生重要影响，而这些都是决定光伏器件性能的关键因素。

电子与结构重构。缺陷处的负U行为通常与晶格畸变和结构重构密切相关[3, 6, 37]。在详细考察缺陷构型之前，我们首先了解Sb_2Se_3的电子结构。在未受扰动的Sb_2Se_3，中，Sb（$5s^25p^3$）和Se（$4s^24p^4$）的氧化态分别为+3和-2，这是因为每个Sb阳离子向邻近的Se阴离子提供三个电子，而每个Se阴离子平均从邻近的锑阳离子接受两个电子。通过移除一个原子及其价电子形成中性空位缺陷后，会引入带有过剩电荷的悬挂键，其形式为空穴或电子。具体而言，移除Sb及其提供的三个电子以形成V^0_{Sb}，会在三个Se悬挂键上留下三个空穴；而移除Se则会在V^0_{Se}中留下其接受的两个电子以及两个Sb悬挂键。在完全电离态（即V^{3-}_{Sb}和V^{2+}_{Se}）下，通过从缺陷位点添加或移除电子来消除过剩电荷并补偿悬挂键，从而稳定该电荷态。其他电荷态也可以通过局域化过剩电荷（例如形成束缚小极化子）和/或通过原子重排形成补偿键、容纳过剩电荷而得到稳定[37]。

以V_{Sb}为例，由于晶体结构的灵活性以及硒物种[7]，倾向于形成电子对，Se阴离子可以迁移，在空位处形成补偿性的硒-硒键，从而稳定替代性的V_{Sb}电荷态。悬挂键之间共享电子，消除多余的空穴，进而降低系统能量。如图2所示，V^-_{Sb}中的两个多余空穴通过形成硒-硒二聚体而被填满；而在V^+_{Sb}中则形成硒-硒-硒三聚体，使所有电子配对，并填满该物种的四个多余空穴。因此，V^+_{Sb}可视为V^{2+}_{Se}-Se^-_{Sb}复合体。这种由悬挂键配对导致的结构重构和负U行为此前被称为价态交替[7]，，其类似的再成键行为也曾在孤对电子硫属化物体系中报道[2, 6, 7, 38]。类似地，在V^{2-}_{Se}中也发现了锑-锑-锑三聚体，与Se位点无关（图3）。实验证据[39], 也支持Sb_2Se_3中的反位缺陷源自空位；研究发现，退火后处理会促进邻近Sb阳离子迁移，使V_{Se}转变为Sb_{Se}。

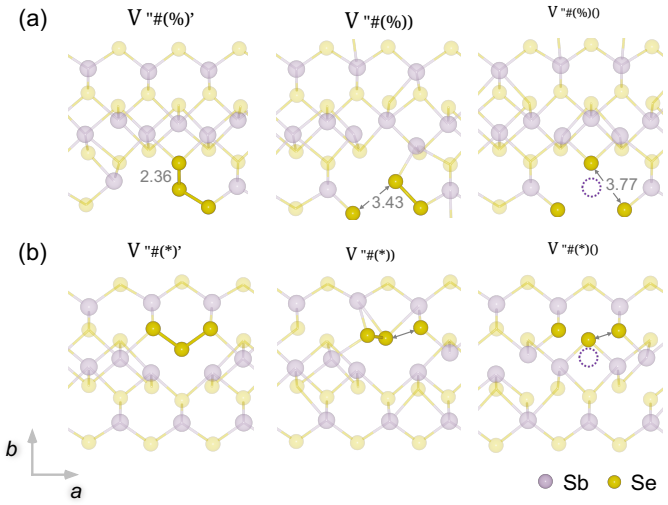

图2. V_{Sb}的局部缺陷几何结构随电荷态的变化。（1）和（2）下标表示两个不等价位点。硒-硒键长以Å表示，空缺锑位点以虚线圆表示。

多电子负U行为。正、负U行为之间的差异可以通过热力学电荷跃迁能级（TLs）来理解。热力学TL（$\varepsilon(q_1/q_2)$）定义为电荷态q_1和q_2具有相同缺陷形成能时的费米能级位置：

$$\varepsilon(q_1/q_2) = \frac{\Delta E^f_{q_1}(E_F=0) - \Delta E^f_{q_2}(E_F=0)}{q_2 - q_1} \quad (2)$$

首先假设有一种缺陷，其电荷态可以是Q+1、Q或Q-1，具体取决于费米能级的位置，其中Q为任意参考值。因此，需要考虑定义不同电荷态之间边界的两个TL，即$\varepsilon(Q+1/Q)$和$\varepsilon(Q/Q\text{-}1)$。$\varepsilon(Q+1/Q)$和$\varepsilon(Q/Q\text{-}1)$能级与导带底（CBM）之间的能量差，分别是缺陷俘获第一个和第二个电子的热力学束缚能，所考虑的俘获过程为：$D^{Q+1} + 2e^- \rightarrow D^Q + e^- \rightarrow D^{Q-1}$。因此，这两个能级之间的能量差决定了有效关联能$U_{\text{eff}}$（俘获额外电荷载流子的代价）：

$$U_{\text{eff}} = \varepsilon(Q/Q-1) - \varepsilon(Q+1/Q) \quad (3)$$

因此，U_{eff}的符号取决于这些跃迁能级的排列顺序。对于典型的正U中心（$U_{\text{eff}} > 0$）

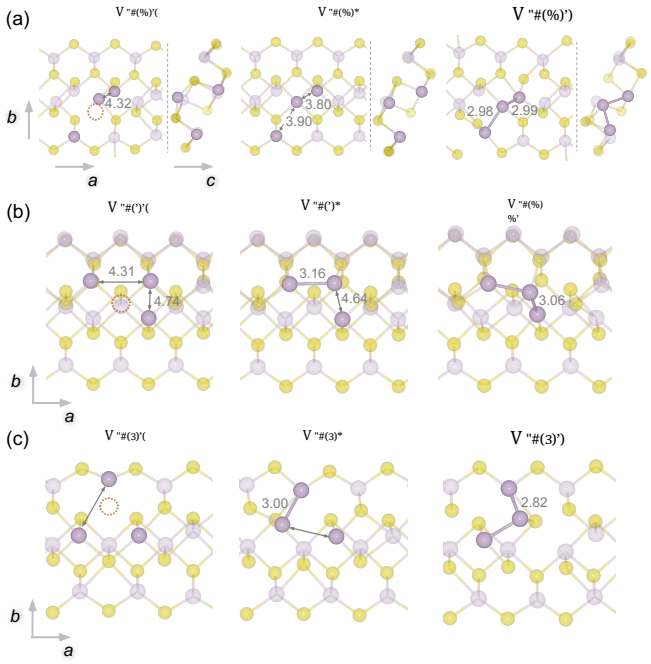

图3. V_{Se} 的局部缺陷几何结构随电荷态的变化。下标（1）、（2）和（3）表示不等价位点。Sb-Sb键长以 ˚A为单位，空位Se位点以虚线圆圈表示。

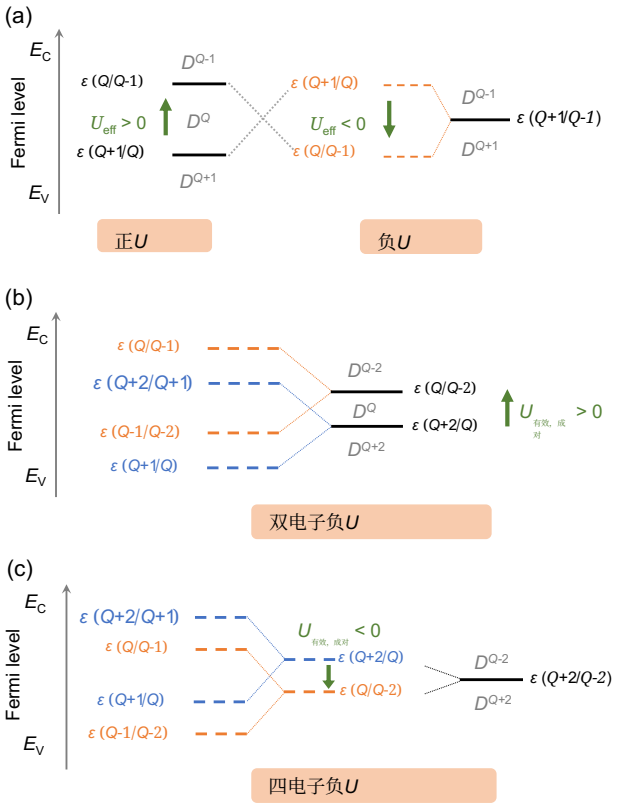

图 4.（a）具有三种电荷态的正、负-U 中心，以及（b）具有五种电荷态的双电子负-U 空位中心和（c）具有五种电荷态的四电子负-U 空位中心在 Sb_2Se_3 中的热力学跃迁能级（TLs）示意图。TLs 用水平线表示。在特定费米能量下，$D(Q)$ 是平衡条件下稳定的缺陷态。E_C，导带底。E_V，价带顶。

（图 4(a) 左侧），$\varepsilon(Q+1/Q)$ 的位置低于 $\varepsilon(Q/Q-1)$，因此对于某些费米能级，D(Q+1)、D(Q) 和 D(Q-1) 均为热力学稳定态。另一方面，对于负 U 中心（$U_{eff} < 0$）（图 4(a) 右侧），$\varepsilon(Q+1/Q)$ 与 $\varepsilon(Q/Q-1)$ 的排列顺序颠倒，导致亚稳态 D(Q) 会自发释放电荷，并根据 E_F 衰变为 D(Q+1) 或 D(Q-1)。$\varepsilon(Q+1/Q)$ 和$\varepsilon(Q/Q-1)$ 不再是热力学稳定跃迁能级，而是在这些亚稳态跃迁能级的中点出现单个 $\varepsilon(Q+1/Q-1)$ 能级，使得：

$$\varepsilon(Q+1/Q-1) = \frac{\varepsilon(Q+1/Q) + \varepsilon(Q/Q-1)}{2} \qquad (4)$$

接下来，我们讨论 Sb_2Se_3 中的空位缺陷。由于带隙内热力学稳定的跃迁能级为（+2/0）和（0/-2），或者对于 V_{Se} 为（+2/-2），对于 V_{Sb} 为（+1/- 3）（图 1(b)），因此 V_{Sb} 有五种电荷态（ +1、 0 、 -1 、 -2 和 -3 ），而 V_{Se} 有五种电荷态（ +2、 +1、0、-1 和 -2）；对于 V_{Sb} 和 V_{Se}，均可能存在四个相应的单电子跃迁能级。单电子跃迁能级的位置见图 S1、表 S1 和表 S2，其相对顺序与图 4(b) 中双电子负 U 中心以及图 4(c) 中四电子中心的顺序一致。这里，为便于说明一般规律，使用 $Q+2$、$Q+1$、Q、Q-1 和 Q-2，其中，对于 V_{Sb}，Q 等于 -1；对于 V_{Se}，则等于 0。如图 1(b) 所示，并在图 4(b) 和 (c) 中示意，对于 V_{Sb} 和 V_{Se} 的所有情况，$D^{Q+2} \rightarrow D^{Q+1} \rightarrow D^{Q}$（图 4 中以蓝色虚线表示）和$D^{Q} \rightarrow D^{Q-1} \rightarrow D^{Q-2}$（图中以橙色虚线表示）均呈现负 U 排序，因此两者都发生双电子跃迁$D^{Q+2} \rightarrow D^{Q}$ 和$D^{Q} \rightarrow D^{Q-2}$。对于这类具有两组双电子跃迁能级的情况，我们定义有效电子$pair$ 关联能 $U_{\text{eff,pair}}$，类似于单电子关联中的U_{eff}；它对应于俘获额外电荷载流子对所需的能量：

$$U_{\text{eff,pair}} = \varepsilon(Q/Q-2) - \varepsilon(Q+2/Q) \qquad (5)$$

（Q/Q-2）和 ε（Q+2/Q负 U 能级的相对位置，决定了该缺陷是双电子中心还是四电子中心。如果 ε（Q+2/Q）低于 ε（Q/Q-2）（图 4(b)），则会形成一个具有两个典型双电子负 U 能级（$U_{\text{eff, pair}} > 0$）的中心。$V^{Se(1)}$ 和 $V^{Se(3)}$ 即属于这种情况，其 $U_{\text{eff, pair}}$ 分别为 0.27 和 0.11 电子伏特。另一方面，如果这两个能级的顺序再次反转（图 4(c)），该缺陷将表现出四电子转移行为（$U_{\text{eff, pair}} < 0$），且第四个电子具有最大的结合能，因此在带隙内只有两个热力学稳定的电荷态D^{Q+2} 和D^{Q-2}

。$V^{Sb(1)}$、$V^{Sb(2)}$ 和 $V^{Se(2)}$属于这种情况，其负$U_{\mathrm{eff,\ pair}}$值分别为 -0.28、-0.09 和 -0.04 电子伏特，因此表现出四电子负U 行为。

显著的结构弛豫是实现负U 行为[2, 5]所必需的。在V_{Sb}中，两个位点均表现出四电子负U 跃迁；而在 V_{Se} 中，这取决于 Se位点。只有 $V^{Se(2)}$ 表现出四电子负U 行为，其余位点则表现出双电子负U行为。V_{Se} 中的双电子或四电子负U行为（即$U_{\mathrm{eff,pair}}$的符号）与中间点D^{Q}（即中性缺陷）的热力学稳定性密切相关。为量化结构形变对缺陷稳定性的影响，我们将弛豫能定义为未弛豫与弛豫后的缺陷构型之间的能量差。$V^0_{Se(1)}$、$V^0_{Se(2)}$ 和 $V^0_{Se(3)}$ 的弛豫能分别为 0.33、0.23 和 0.72 电子伏特，呈现出与最终形成能相反的趋势；$E_f(V^0_{Se(2)}) > E_f(V^0_{Se(1)}) > E_f(V^0_{Se(3)})$（如图 S1 所示）。原子弛豫对 $V^0_{Se(2)}$的稳定化作用最小，导致其处于亚稳态的 $V^0_{Se(2)}$，从而形成四电子负U能级，这表明结构重构在决定这些缺陷种类的负U 特性方面发挥着关键作用。

总之，我们采用全局搜索过程，对 Sb_2Se_3 中空位缺陷的结构构型和电子性质进行了系统建模。热力学跃迁能级表明，两种空位均具有两性，并表现出强烈的自电荷补偿和费米能级钉扎。具体而言，这两种空位均会根据原子位点表现出双电子或四电子负U 行为，这表明 Sb_2Se_3 中的空位可能成对发射或俘获电荷载流子。这种行为与 V^{+}_{Sb} 和 V^{2-}_{Se}中的结构重构密切相关；Se/Sb三聚体的形成使电子成对并补偿悬挂键，从而稳定这些结构。关键在于，标准缺陷建模流程无法捕捉这种行为，因此需要采用全局结构搜索方法，并考虑非典型电荷态。这些异常缺陷电荷态能够通过重构得以稳定，原因在于 Sb_2Se_3 准一维晶体结构具有灵活性，以及 Se 和 Sb 原子的价态交替。我们发现 Sb_2Se_3 中存在多电子负U 行为，这表明这些材料对光照的响应可能不遵循标准的电子-空穴复合动力学，并且单一缺陷类型可能连续发生多次俘获事件。

计算资源方面，我们感谢英国材料与分子建模中心和英国高性能计算材料化学联盟；这两个机构由英国工程与自然科学研究委员会资助（EP/T022213/1 和 EP/L000202）。X.W. 感谢伦敦帝国学院提供校长博士奖学金。S.R.K. 感谢英国工程与自然科学研究委员会先进材料表征博士培训中心（EP/S023259/1）提供博士生奖学金。

[1] S. T. Pantelides, 《半导体中杂质及其他点缺陷的电子结构》, 《现代物理评论》**50**, 797（1978）。[2] K. W. Boer 和 U. W. Pohl, *Semicond. Phys.*（施普林格·柏林·海德堡，2018）第 5 章。[3] J. Coutinho、V. P. Markevich 和 A. R. Peaker, 《半导体中的负-U 缺陷表征》, 《凝聚态物理学杂志》**32**, 323001（2020年）。[4] J. Hubbard, 《窄能带中的电子关联》, 《伦敦皇家学会会刊A辑：数学、物理与工程科学》**276**, 238（1963）。[5] P. Anderson, 《非晶半导体电子结构模型》, 《物理评论快报》**34**, 953（1975）。[6] R. Street 和 N. Mott, 《玻璃态半导体带隙中的态》, 《物理评论快报》**35**, 1293（1975）。[7] M. Kastner、D. Adler 和 H. Fritzsche, 《孤对电子半导体中局域带隙态的价态交替模型》, 《物理评论快报》**37**, 1504（1976）。[8] G. Baraff、E. Kane 和 M. Schl¨uter, 《硅空位：一种可能的 Anderson 负-U体系》, 《物理评论快报》**43**, 956（1979）。[9] J. Troxell 和 G. Watkins, 《硅中的间隙硼：一种负-U 体系》, 《物理评论B辑》**22**, 921（1980）。[10] C. Hemmingsson、N. Son、A. Ellison、J. Zhang 和 E. Janz´en, 《4H碳化硅中的负-U 中心》, 《物理评论B辑》**58**, R10119（1998）。[11] H. C. Alt, 《负-U 中心的实验证据与氧相关的砷化镓研究，Phys. Rev. Lett. **65**, 3421 (1990). [12] X. Wang, Z. Li, S. R. Kavanagh, A. M. Ganose, and A. Walsh, 锑硫属化物半导体中由孤对电子驱动的各向异性，Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 7195 (2022). [13] Y. Zhao, S. Wang, C. Li, B. Che, X. Chen, H. Chen, R. Tang, X. Wang, G. Chen, T. Wang, *et al.*, 采用新型添加剂辅助化学浴沉积技术调控沉积动力学，实现效率达10.57%的Sb_2Se_3 太阳能电池的制备，Energy Environ. Sci. (2022). [14] J. Dong, Y. Liu, Z. Wang, and Y. Zhang, 提升锑硫属化物太阳能电池的V_{OC}：关于界面和缺陷的综述，Nano Select. **2**, 1818 (2021). [15] W. Lian, R. Cao, G. Li, H. Cai, Z. Cai, R. Tang, C. Zhu, S. Yang, and T. Chen, 非化学计量比Sb_2Se_3 光伏材料中的独特深能级缺陷，Adv. Sci. **9**, 2105268 (2022). [16] X. Hu, J. Tao, G. Weng, J. Jiang, S. Chen, Z. Zhu, and J. Chu, 通过导纳谱研究效率高达5.91%的Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池中的电活性缺陷, Sol. Energy Mater. Sol. Cells. **186**, 324 (2018). [17] X. Wen, C. Chen, S. Lu, K. Li, R. Kondrotas, Y. Zhao, W. Chen, L. Gao, C. Wang, J. Zhang, *et al.*, 采用气相输运沉积法制备效率达7.6%的硒化锑薄膜太阳能电池，Nat. Commun. **9**, 1 (2018).

[18] T. D. Hobson, L. J. Phillips, O. S. Hutter, K. Durose, and J. D. Major, Sb_2Se_3 薄膜太阳能电池和块体晶体的缺陷特性，Appl. Phys. Lett. **116**, 261101 (2020). [19] X. Liu, X. Xiao, Y. Yang, D. Xue, D. Li, C. Chen, S. Lu, L. Gao, Y. He, M. C. Beard, *et al.*, 通过理论指导的缺陷调控提升Sb_2Se_3 太阳能电池性能，Prog. Photovolt. **25**, 861 (2017). [20] C. N. Savory and D. O. Scanlon, 硒化锑复杂的缺陷化学，J. Mater. Chem. A **7**, 10739 2019( ). [21] M. Huang, P. Xu, D. Han, J. Tang, and S. Chen, 准一维光伏半导体Sb_2Se_3，复杂且非传统的缺陷特性，ACS Appl. Mater. Interfaces **11**, 15564 (2019). [22] A. Stoliaroff, A. Lecomte, O. Rubel, S. Jobic, X. Zhang, C. Latouche, and X. Rocquefelte, 阐明Sb_2Se_3，这一硫属化物太阳能电池有前景候选材料中关键缺陷的作用，ACS Appl. Energy Mater. **3**, 2496 (2020). [23] M. Huang, Z. Cai, S. Wang, X.-G. Gong, S.-H. Wei, and S. Chen, 富硒条件下Sb_2Se_3 中硒空位更多：补偿型化合物半导体中由缺陷关联引发的反常行为，Small **17**, 2102429 (2021). [24] C. Freysoldt, B. Grabowski, T. Hickel, J. Neugebauer, G. Kresse, A. J anotti, and C. G. Van de Walle, 固体中点缺陷的第一性原理计算，Rev. Mod. Phys. **86**, 253 (2014). [25] I. Mosquera-Lois and S. R. Kavanagh, 探寻隐蔽缺陷，Matter **4**, 2602 (2021). [26] S. R. Kavanagh, D. O. Scanlon, A. Walsh, and C. Freysoldt, 亚稳态缺陷结构对太阳能电池载流子复合的影响，Faraday Discuss. (2022). [27] I. Mosquera-Lois, S. R. Kavanagh, A. Walsh, and D. O. Scanlon, ShakeNbreak：探索缺陷构型景观，J. Open Source Softw. **7**, 4817 (2022).

[28] W. Kohn 和 L. J. Sham，《包含交换与关联效应的自洽方程》，《物理评论》**140**，A1133（1965年）。[29] R. M. Dreizler 和 E. K. Gross，《相对论体系的密度泛函理论》，载于 *Density Functional Theory*（施普林格，1990年），第245–271页。[30] G. Kresse 和 J. Furthm¨uller，《使用平面波基组进行第一性原理总能量计算的高效迭代方案》，《物理评论》B **54**，11169（1996年）。[31] G. Kresse 和 D. Joubert，《从超软赝势到投影缀加波方法》，《物理评论》B **59**，1758（1999年）。[32] J. Heyd、G. E. Scuseria 和 M. Ernzerhof，《基于屏蔽库仑势的杂化泛函》，《化学物理学杂志》**118**，8207（2003年）。[33] A. V. Krukau、O. A. Vydrov、A. F. Izmaylov 和 G. E. Scuseria，《交换屏蔽参数对屏蔽杂化泛函性能的影响》，《化学物理学杂志》**125**，224106（2006年）。[34] S. Grimme，《采用经验修正的密度泛函理论准确描述范德华复合物》，《计算化学杂志》**25**，1463（2004年）。[35] S. Zhang 和 J. E. Northrup，《缺陷形成能对化学势的依赖：在砷化镓中镓自扩散的应用》，《物理评论快报》**67**，2339（1991年）。[36] Y. Kumagai 和 F. Oba，《第一性原理点缺陷计算的基于静电学的有限尺寸修正》，《物理评论》B. **89**，195205（2014年）。[37] S. R. Kavanagh、A. Walsh 和 D. O. Scanlon，《碲化镉中镉空位导致的快速复合》，《美国化学学会能源快报》**6**，1392（2021年）。[38] A. Kolobov，《非晶硫属化物中 p型电导率的起源》，《非晶态固体杂志》**198**，728（1996年）。[39] B. Che、Z. Cai、P. Xiao、G. Li、Y. Huang、R. Tang、C. Zhu、S. Yang 和 T. Chen，《硒硫化锑光伏材料中的热驱动点缺陷转变》，《先进材料》，2208564（2022年）。

arXiv:2302.04901v1 [cond-mat.mtrl-sci] 9 Feb 2023

补充信息

硒化锑中的四电子负 U 缺陷中心

Xinwei Wang, [†] 硒´an R. Kavanagh, [†,‡] David O. Scanlon, [‡] 和 Aron Walsh[*,†,¶]

[†]*Thomas Young Centre* 和伦敦帝国学院材料系，*Exhibition Road*，伦敦 *SW7 2AZ*，英国

[‡]*Thomas Young Centre* 和伦敦大学学院化学系，*20 Gordon Street*，伦敦 *WC1H 0AJ*，英国

[¶]韩国首尔 *03760*，梨花女子大学物理系

电子邮箱：a.walsh@imperial.ac.uk

S1. 缺陷几何优化的工作流程

下文将讨论生成和优化缺陷的工作流程。

I.缺陷生成

初始缺陷构型通过以下两种方式生成：i）对空位位点周围最近邻原子进行局部键畸变；ii）对超胞中的所有原子施加随机扰动。

按照 ShakeNBreak[1] 默认设置，对局部键进行压缩和拉伸，幅度介于 0% 和 60% 之间，间隔为 10%。这些默认设置已在多种材料中经过测试，并被证明足以识别基态构型。[2]

所有原子的位移 d 均从标准差为 σ 的正态分布中随机选取，

$$d \leftarrow \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp(-\frac{d^2}{2\sigma^2}) \tag{1}$$

$\sigma = 0.15$、0.20 和 0.25 $^{\circ}$A 均针对每种情况进行了测试。

II.结构弛豫

如上所述，对于每种缺陷，使用ShakeNBreak生成了39种初始试探原子构型。[1] 为了降低计算成本，我们首先采用低精度（伽马k点）进行混合优化，以确定每种缺陷的基态构型；随后，将能量最低的预收敛结构用作进一步高精度混合优化的初始结构（采用更密的k点网格 $2 \times 2 \times 2$），从而获得最终的收敛结构。

S2. 跃迁能级图

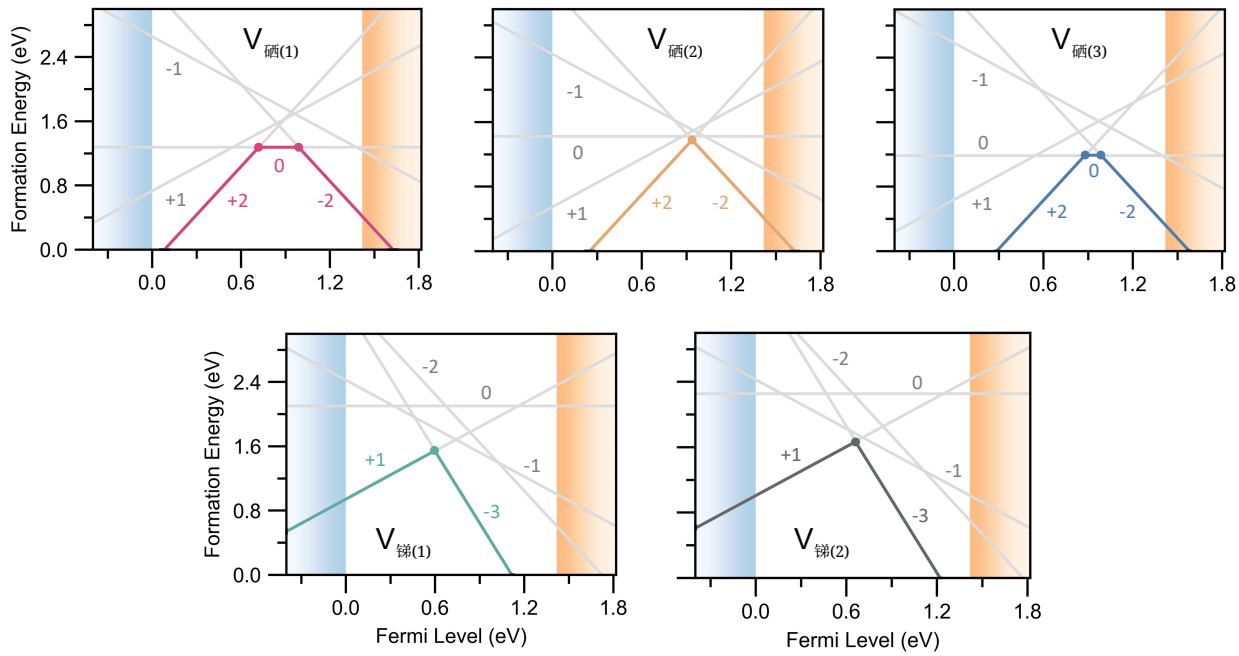

图 S1：在富 Sb 平衡生长条件下，V_{Se} 和 V_{Sb} 的缺陷形成能图，包含所有热力学亚稳态和稳定态。线条旁标出了电荷态。热力学亚稳态以灰色显示，稳定态以粗体显示。价带顶（VBM）以蓝色显示，设为 0 电子伏特；导带以橙色显示。

表 S1：V_{Sb}的单电子跃迁能级（电子伏特）。能量以价带顶（VBM）为参考，价带顶设为 0。亚稳态电荷态用上标 * 标示。

$V_{Sb(1)}$		$V_{Sb(2)}$	
$\varepsilon\,(1/0^*)$	1.161	$\varepsilon\,(1/0^*)$	1.243
$\varepsilon\,(0^*/-1^*)$	0.320	$\varepsilon\,(0^*/-1^*)$	0.172
$\varepsilon\,(-1^*/-2^*)$	1.023	$\varepsilon\,(-1^*/-2^*)$	1.113
$\varepsilon\,(-2^*/-3)$	-0.101	$\varepsilon\,(-2^*/-3)$	0.117

表 S2：V_{Se} 的单电子跃迁能级（电子伏特）。能量以设为 0 的价带顶为参考。亚稳态电荷态以右上角的 * 标示。

	$V_{Se(1)}$	$V_{Se(3)}$	$V_{Se(2)}$	
$\varepsilon\,(2/1^*)$	0.896	1.214	$\varepsilon\,(2/1^*)$	1.047
$\varepsilon\,(1^*/0)$	0.544	0.545	$\varepsilon\,(1^*/0^*)$	0.875
$\varepsilon\,(0/-1^*)$	1.378	1.398	$\varepsilon\,(0^*/-1^*)$	1.019
$\varepsilon\,(-1^*/-2)$	0.603	0.573	$\varepsilon\,(-1^*/-2)$	0.817

S3. 三聚体形成情形的合理性检查

然而，值得注意的是，尽管 SHAKENBREAK 的表现远优于模拟点缺陷的标准方法，但我们得到的最终结构不一定是全局最低能量构型，尤其是对于 Sb_2Se_3 这类势能面（PES）复杂的体系。

使用 SHAKENBREAK 获得弛豫后的缺陷构型后，我们发现，在一些形成 Se/Sb 三聚体的情况中（即 $V^{+}_{\text{锑}}$/$V^{2-}_{\text{硒}}$），三聚体是由相邻的 Se/Sb 原子移向 Sb/Se 空位位点而形成的。这一现象在 $V^{+}_{Sb(1)}$ 和 $V^{+}_{Sb(2)}$中更为明显，但在 $V^{2-}_{Se(3)}$中也会发生。考虑到其他不等价的 Se/Sb 原子也可能移至空位位点，作为合理性检查，我们进一步测试了这些情况的不同初始构型，并比较了结构弛豫后的能量。对于每种情况，初始构型均通过有意将可能的不等价相邻 Se/Sb 原子移至空位位点生成，随后采用 gamma k 点进行结构优化。结果如表 S3 所示。Se(2) 与 Sb(2) 之间的距离相当大（4.71 $^{\circ}$A），因此未考虑这种情况。

表 S3：$V^{+}_{锑}$ 和 $V^{2-}_{硒}$中不同初始缺陷构型的能量（电子伏特）。能量以最稳定情况为参照，并将其设为 0。Se(x) 或 Sb(x) 指结构弛豫后移至 Sb/Se 空位位点的相邻 Se/Sb 原子。

	$V^{+}_{锑(1)}$	$V^{+}_{锑(2)}$		$V^{2-}_{硒(3)}$
硒(1)	0.62	0.00	锑(1)	0.51
硒(2)	0.00	-	锑(2)	0.00
硒(3)	0.13	0.18		

参考文献

(1) Mosquera-Lois, I.; Kavanagh, S. R.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. ShakeNBreak：探索缺陷构型景观。《开放源代码软件杂志》**2022年**，*7*，4817。

(2) Mosquera-Lois, I.; Kavanagh, S. R.; Walsh, A.; Scanlon, D. O. 确定固体中点缺陷的基态结构。*arXiv* 预印本 *arXiv:2207.09862* **2022年**，