稳态光照下的缺陷理论及其应用

Guo-Jun Zhu[1,2], Yi-Bin Fang[1,2], Zhi-Guo Tao[1,2], Ji-Hui Yang[1, 2*]和 Xin-Gao Gong[1,2]计算物理科学教育部重点实验室、表面物理国家重点实验室、复旦大学物理系，中国上海 200433[2]上海齐智研究所，中国上海 200232

电子邮箱：jhyang04@fudan.edu.cn；

摘要

长期以来，人们已知光照会在半导体生长或运行过程中影响半导体缺陷性质。当前研究光照对缺陷影响的理论通常假设中性缺陷的形成能以及缺陷跃迁能级不受影响，并使用准费米能级描述过剩载流子的行为，但得出的结论彼此不一致。在本研究中，我们首先提出一种模拟稳态光照条件的方法，并据此证明中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级对光照不敏感。随后，我们表明，电子的光激发和热激发在使均匀半导体达到稳态电子分布方面是等效的。因此，对于处于连续稳态光照下的均匀半导体，电子分布可以仅用一个有效温度 T' 和一个普适费米能级 E_F' 来表征；这可视为由具有 T' 的准平衡电子系统和具有 T的晶格系统组合而成。利用这些新概念，我们通过将带边态与缺陷态置于同等地位并进行显式处理，揭示了光照影响带电缺陷的普适机制。我们发现，带边“缺陷”态的形成能会随着电子T' 的增加而发生偏移，进而影响 E_F' 、改变缺陷离子态概率，并影响带电缺陷浓度。我们将该理论应用于研究光照对 GaN:Mg 和 CdTe:Sb 中掺杂行为的影响，所得结果与实验观测一致。我们预计，该理论将有助于理解稳态光照下更多有趣的缺陷相关实验现象。

I. 引言

缺陷在决定半导体的各种性质方面发挥着核心作用[1-4]。然而，在实验上对缺陷进行表征极具挑战性。得益于缺陷理论的发展，尤其是第一性原理缺陷计算，过去几十年来，半导体器件及其应用取得了长足进步[5-7]。尽管如此，当前的理论缺陷研究主要聚焦于处于平衡条件下的半导体，未考虑实际运行情况。近期研究报告指出，光照会影响光催化和光伏半导体在运行或生长过程中缺陷行为，进而影响器件性能和材料性质 [8-12]。然而，其内在机制仍不清楚。因此，有必要研究光照下的缺陷理论，以进一步推动半导体技术的发展。

在各种与缺陷相关的性质中，缺陷形成能和跃迁能级是最关键的两个量：前者决定缺陷浓度，后者定义为电离所需的能量代价，决定缺陷提供载流子的能力。因此，光照如何影响这两个量，是首先需要解决的问题。迄今已有若干理论方案用于研究光照对缺陷形成的影响：1）假设光照不会改变中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级；2）使用准费米能级（QFLs）来定义带电缺陷的形成能 [9, 13-17]。然而，这些方案并不令人满意：前一种假设缺乏依据，因为目前缺少能够模拟缺陷超胞中光照条件的高效计算方法；后一种方案则面临这样的问题：在光照下，各种缺陷、过量电子和空穴同时存在时，如何定义准费米能级。事实上，采用不同定义的研究会得出不同结果。例如，Alberi 为每种缺陷定义了一个准费米能级，并报告称，光照下主导缺陷的浓度增加，而补偿缺陷的浓度降低 [14]。相比之下，Cai 等人假设存在两个准费米库，并提出一种权重来定义不同的

供体、受体和自由载流子的准费米能级。他们发现，对于任何半导体，在光照下所有带电缺陷的形成能都倾向于升高 [9]。此外，一些研究中缺陷准费米能级的定义依赖于载流子的俘获率和发射率，而这些参数无论在理论上还是实验上通常都难以准确获得 [9, 14, 15]。为理解光照下的缺陷行为，亟需开发能够考虑光照条件的缺陷计算方法，并在此基础上建立适用于光照条件的普适缺陷理论。

在本研究中，我们首先提出一种模拟连续稳态光照条件的方法，并据此证明中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级对光照不敏感。随后，我们表明，电子的光激发和热激发可以近似视为等效，均可达到稳态电子分布。因此，电子分布仅需用一个有效温度 T' 和一个普适费米能级 E_F' 来表征。连续稳态光照下的半导体可视为温度为 T' 的准平衡电子系统与温度为 T 的平衡晶格系统的组合。在光照下，将带边态与缺陷态置于同等地位进行显式处理后，带边“缺陷”态的形成能会随电子 T'增加而发生偏移，进而影响电子系统的 E_F' ，改变缺陷态的离子态概率，并影响带电缺陷浓度。我们将本理论应用于研究光照对 GaN:Mg 和 CdTe:Sb 掺杂行为的影响，所得结果与实验观测一致。我们期待，本理论能够帮助理解稳态光照下更多有趣的缺陷相关实验现象。

II. 稳态光照对中性缺陷的影响

在缺陷稀释近似下，光照主要激发电子从价带跃迁到导带。在声子的帮助下，

光生电子（空穴）很快会弛豫至带边，整个系统将达到稳态，如图1a所示。为模拟连续稳态光照下的过剩载流子，先前的研究通常采用电子占据数约束方案，即同时降低价带顶（VBM）态的占据数并增加导带底（CBM）态的占据数 [18]。然而，在半导体超胞中引入缺陷后，由于能带耦合，将无法再找到确切的价带顶或导带底态 [19, 20]。

为模拟光照下的缺陷，我们采用一种替代方法，通过约束电荷密度而非电子占据数来模拟过剩载流子。众所周知，光照会改变电子占据数，进而改变总电荷密度分布。因此，如果采用光照下正确的电荷密度分布，根据密度泛函理论（DFT），我们便能获得含缺陷超胞的正确总能量，而这正是缺陷计算中我们主要关注的量。为模拟光照下的稳态，我们在无光照时的总电荷密度上添加电荷密度修正，即 $\Delta\rho^{\sigma}(r) = \lambda[\rho^{\sigma}_{CBM}(r) - \rho^{\sigma}_{VBM}(r)]$（$\lambda$ 用于表示光照强度，$\rho^{\sigma}_{CBM}(r)$ 和 $\rho^{\sigma}_{VBM}(r)$分别为自旋极化的导带底和价带顶态的部分电荷密度），以此实现修正。请注意，对于不含任何缺陷的半导体模拟，电荷修正方法与电子占据数约束方案完全等效。然而，对于含缺陷超胞，我们的方法在物理上更有意义[19]。我们在*Quantum Espresso* 代码中实现了电荷修正方法[21]，流程图如图1b所示。

现在，根据定义，我们可以计算光照下中性缺陷的形成能，即:

$$\Delta H_f^{il}(\alpha, 0) = E^{il}(\alpha, 0) - E^{il}(host) + \sum n_i\big(\mu_i + E(i)\big)\,, \qquad (1)$$

其中，$E^{il}(\alpha, 0)$ 和 $E^{il}(\mathrm{h}ost)$ 分别是在光照条件下含中性缺陷 α 和不含任何缺陷的超胞总能量。$E(i)$ 指元素 i 处于其纯稳定相时的总能量，μ_i 是元素的化学

势，其参考为 $E(i)$， n_i 是在缺陷形成过程中从超胞中移除（正值）或加入（负值）的 i 原子数。在光照条件下的缺陷跃迁能级 $E_t^{\alpha,\ il}(0/q)$ 也可计算为：

$$E_t^{\alpha,il}(0/q) = \left[E^{il}(\alpha,q) - E^{il}(\alpha,0)\right]/(-q) + \varepsilon_{VBM},\ \ (q<0),$$
$$E_t^{\alpha,il}(0/q) = \varepsilon_{CBM} - \left[E^{il}(\alpha,q) - E^{il}(\alpha,0)\right]/(-q),\ \ (q>0), \qquad (2)$$

其中， $E^{il}(\alpha,q)$表示光照下带有α电荷的缺陷超胞的总能量， q ， ε_{VBM} 和 ε_{CBM} 分别为导带底态和价带顶态的能级。稳态光照下的其他缺陷性质，例如缺陷扩散势垒和缺陷辅助非辐射复合，也可以采用此方案进行处理。

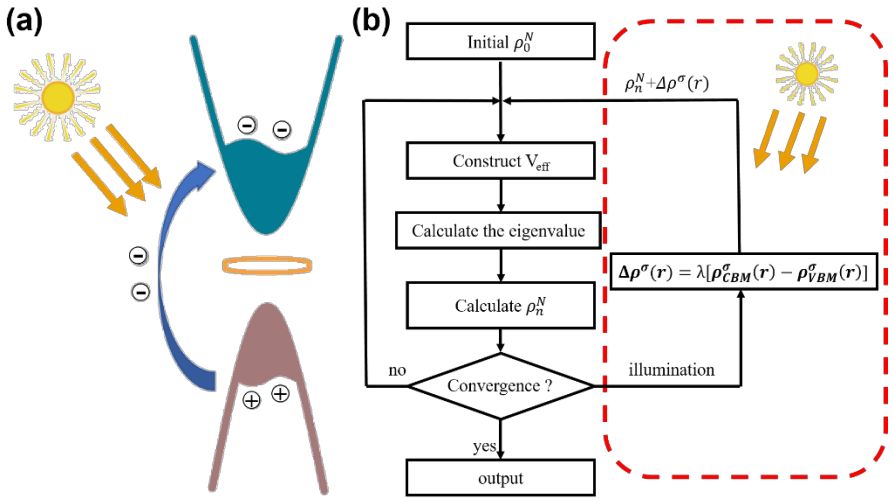

图1. 稳态光照的模拟方法。(a) 光照下电子激发和占据示意图。(b) 稳态光照下自洽计算的流程图。

我们应用该方法研究 MoS_2 单层和块体的缺陷性质。MoS_2 是一个典型体系，可用于展示光照如何影响二维和三维材料中的缺陷性质。作为一种已得到广泛研究的重要半导体，MoS_2 中的缺陷对其电学[22，23]，、磁学[24]，和光学性质[25，26]至关重要。我们计算了单层 MoS_2 中选定中性缺陷的形成能（参见补充材料

其中讨论块体 MoS_2中的缺陷），包括本征缺陷 V_S、V_{Mo}、 Mo_i、S_i 以及杂质 Nb_{Mo}，并将其作为光照强度的函数绘于图 2a；相应的缺陷跃迁能级列于图 2b。这里，光照强度分别对应于过量载流子密度为 0 和 6.4×10^{12} cm^{-2} 的情形，对应的 λ =分别为 0 和 0.2。无光照条件下的结果与此前的研究吻合良好（参见补充材料中的讨论）[27, 28]。随着光照强度增加，我们发现中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级几乎没有变化。如图 2 所示，形成能的变化小于 0.1 meV，缺陷跃迁能级的变化小于 1 meV。这种现象可归因于带边态的离域化；带边态对形成能以及孤立缺陷的电离等局域性质几乎没有影响。我们的结果表明，光照对中性缺陷形成能和缺陷跃迁能级的影响可以合理地忽略，但扩散势垒等其他缺陷性质则应谨慎处理。下文中，除非另有说明，我们不区分有无光照时中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级。

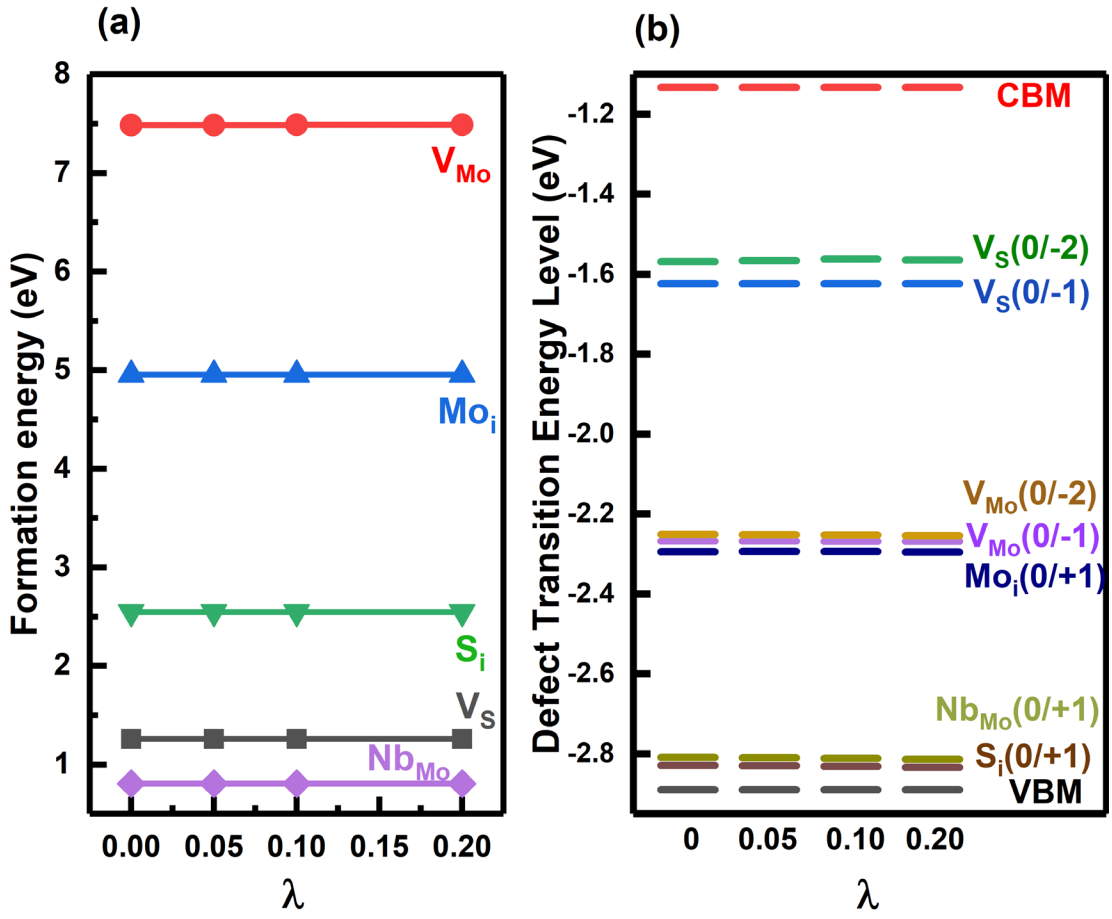

图2. 光照对中性缺陷形成能及缺陷跃迁的影响
MoS_2 单层中的能级。（a）中性缺陷的形成能；（b）缺陷跃迁能级随光照强度的变化关系。λ 表示超胞中带边处激发电子的数量。

III. 光照对带电缺陷的影响

与中性缺陷的形成仅与晶格有关、几乎不受光照影响不同，带电缺陷的形成取决于电子势，也就是费米库。如何定义光照下的费米能级或准费米能级，一直是该领域的一项关键挑战。我们从半导体中电子的激发入手思考这一问题：该半导体中，缺陷 α 稀释且均匀分布，初始处于热平衡态，晶格温度为 T，费米能级为 E_F，自由电子（空穴）密度为 n_0 （p_0）（见图3a）。在这一阶段，我们将缺陷总量保持不变，以便专注于电子行为；正如我们将要展示的，电子系统和晶格系统可以分别处理

。我们首先考虑热激发。当温度升高至 T'时，能带态和缺陷态的热激发都会产生更多载流子。同时，载流子会通过带间跃迁或经由缺陷能级发生复合。当产生率等于复合率时，即:

$$G = R_{BB} + R_{Aug} + \sum_{\alpha,q} R_{SRH}(\alpha, q)\,, \tag{3}$$

其中，R_{BB}、R_{Aug}和 R_{SRH}（α、q）分别是带间复合、俄歇复合和缺陷辅助的 Shockley-Read-Hall 复合速率。当电子达到稳态分布时，自由载流子的浓度以及中性缺陷与带电缺陷的比例不再变化，如图 3b 所示。在这种情况下，当导带（E_{Fc}）、价带（E_{Fv}）和缺陷态（E_{FD}）中的电子势相同时，电子便达到平衡态；也就是说，整个系统中的电子具有相同的费米能级 E'_F。根据统计物理学，电子势定义如下:

$$n' = N_C(T')\exp\left(-\frac{E_C - E_{Fc}}{k_B T'}\right), \tag{4}$$

$$p' = N_V(T')\exp\left(-\frac{E_{Fv} - E_V}{k_B T'}\right), \tag{5}$$

$$N(\alpha, q) = \mathrm{N}(\alpha, 0) exp\left(\frac{q * (E_t^{\alpha} - E_{FD})}{k_B T'}\right), \tag{6}$$

$$E_{Fc} = E_{Fv} = E_{FD} = E'_F. \tag{7}$$

这里，N_C（T'）和 N_V（T'）分别是 T' 处导带和价带的有效态密度。E_C 和 E_V 分别是导带底和价带顶的能级。k_B 是玻尔兹曼常数，N（α、q）和 N（$\alpha, 0$）分别是带电缺陷和中性缺陷的浓度。E_{Fc}、E_{Fv}和 E_{FD} 分别是导带、价带和缺陷态中电子的费米能级。

现在，我们考虑光激发（见图 3c）。我们不将温度升高至 T'，而是对系统施加光照以激发电子，同时保持 T 晶格温度不变（由于能量耗散至环境等原因，忽略光照对晶格的加热效应）。原则上，相同的

电子分布可以通过施加适当的光照实现，与图 3b 中的情况相同；尤其是当 T' 与 T 相差不大时，光照前后 N_C 和 N_V不会发生显著变化。这是合理的，因为热激发或光激发后热载流子的行为相似，仅考虑电子分布无法区分热激发和光激发。由于这两种电子分布近似等效，我们可以说，图 3c 中的电子具有有效温度 T' 和费米能级 E'_F。需要注意的是，图 3c 中电子与晶格的温度不同，表明该系统并非完全处于平衡状态。相反，可以将其视为准平衡电子系统与平衡晶格系统的组合。

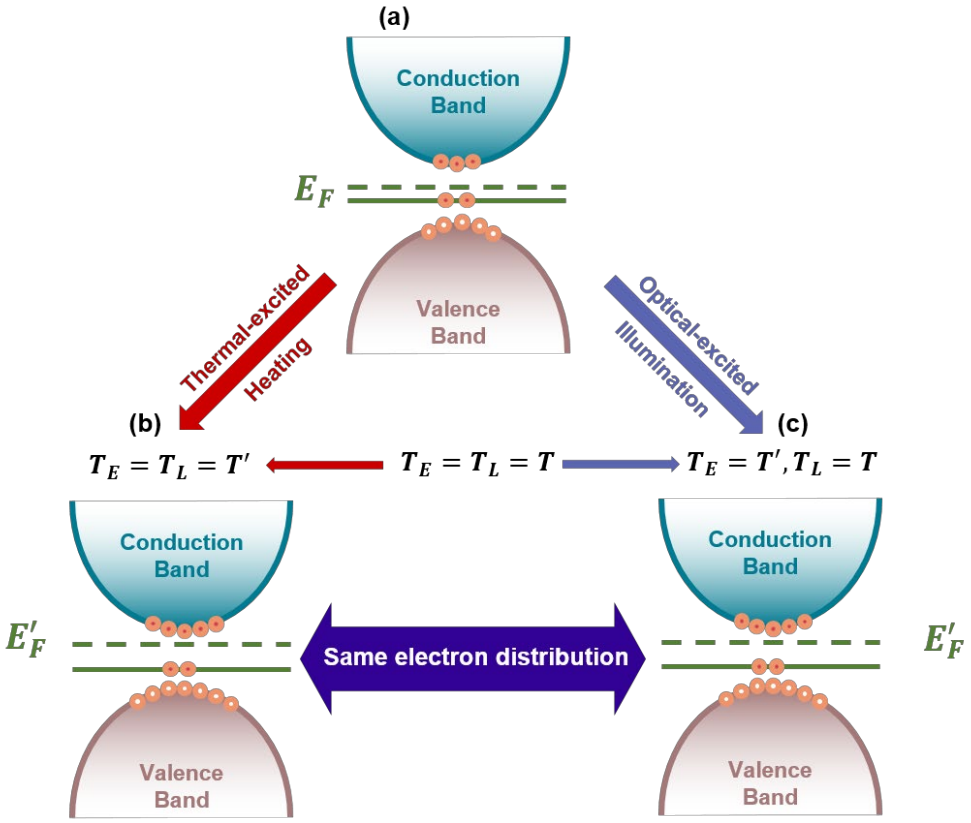

图 3. 展示电子热激发和光激发过程的示意图

半导体。(a) 能带图展示了无光照时，含有缺陷的平衡半导体系统中的电子分布。请注意，电子与晶格具有相同的温度，且普适费米能级为 E_F。(b) 能带图展示了温度从 T 升高至T' 后，系统达到新的平衡态时的电子分布。此时系统的普适费米能级为 E'_F。(c) 能带图展示了电子分布

在连续光照下达到稳态后的分布。请注意，图 b 和图 c 中的电子分布是等效的。T_E 表示有效电子温度，T_L 表示晶格温度。

根据上述讨论，我们得知，电子的热激发等同于光激发。热激发和光照都能“加热”电子，而晶格只能通过热方式加热。因此，当均匀半导体在持续光照下达到具有一定电子分布的稳态时，我们可以根据方程（4）至（7）定义有效温度 T' 和有效费米能级 E_F'，以表征电子分布。实际应用中，给定由光照强度决定的载流子产生率以及载流子复合率后，可通过方程（3）至（7）自洽地确定 T'。或者，如果已知总载流子数 n' 和 p'，也可根据方程（4）和（5）确定 T'。无论如何，我们可以用 T' 或 $n'p'$ 来描述光照强度，而无需考虑复合率等复杂参数。同时，对于与费米储库无关的性质，应使用实际温度 T 来定义；也就是说，光照下中性缺陷的平衡浓度仍应根据以下公式确定：

$$N^{il}(\alpha,0) = N\big(\alpha,0\big) = gN_{site}(\alpha)\, exp\left(\frac{-\Delta H_f\big(\alpha,0\big)}{k_B T}\right), \qquad (8)$$

其中，$N_{site}(\alpha)$ 是超胞中缺陷 α 的可能位点数，T 是实际晶格温度，g 是电子占据数的简并因子。对于受光照的带电缺陷，平衡浓度应根据式（6）确定，因为它与费米能级储库有关。此外，整体电荷中性关系仍然成立，即，

$$\sum_{\alpha,q} q * N^{il}(\alpha,q) + p' - n' = 0. \qquad (9)$$

通过自洽求解方程（3）—（9），我们可以得到给定光照条件下（即给定产生率 G、T' 或 $n'p'$）半导体中的缺陷浓度、载流子密度和有效费米能级。

现在我们转而研究光照对带电缺陷形成的影响。不失一般性，我们考虑两种缺陷（A 和 B），并假设它们都处于电离态（A^+ 和 B^-），其跃迁能级分别为 E_t^A 和 E_t^B。在实际体系中，缺陷可能是空位、间隙原子、反位缺陷，甚至是复合体，并且具有多种带电态。尽管如此，我们的分析适用于所有情况。图 4a—4c 按照缺陷计算中的常规图示，展示了缺陷形成能随费米能级变化的关系。值得注意的是，由于中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级都不随光照强度变化，带电缺陷的形成能线 [实线，$\Delta H_f^{il}(A^+) = \Delta H_f^{il}(A^0) - q*(E_t^A - E_F')$，$\Delta H_f^{il}(B^-) = \Delta H_f^{il}(B^0) - q*(E_t^B - E_F')$] 在光照下也不会变化。由于光照主要通过影响带边激发发挥作用，我们应当将带边态与缺陷态置于同等地位，明确纳入考虑。正如我们在文献 [29], 中所做的那样，光照下导带中的电子占据（见方程（4））可视为具有单电荷的“受主”，其形成能为 $\Delta H_f^{il}(n') = k_B T' ln[\frac{gN_{site}}{N_C T}(\prime)] + E_g - E_F'$，跃迁能级位于价带顶。类似地，光照下价带中的空穴占据（见方程 5）可视为有效的单电离“施主”，其形成能为 $\Delta H_f^{il}(p') = k_B T' \ln[\frac{gN_{site}}{N_V T}(\prime)] + E_F'$，跃迁能级位于导带底。图 4a—4c 中以虚线表示带边“缺陷”的形成能。

在没有光照的情况下，即 $T'=T$，缺陷与带边激发之间的相互作用已在我们之前的工作 [29] 中讨论过。这里仅以无光照时缺陷激发占主导、热激发次之的情况为例进行讨论，即图 4a 中虚线均位于实线上方。其他情况也可用类似方法分析。随着光照强度的施加，T' 增大，$N_V(T')$ 和 $N_C(T')$ 也随之增大。通常，$\Delta H_f^{il}(n')$ 和$\Delta H_f^{il}(p')$ 对应的虚线会先向上移动 [，这是由于 $N_V(T')$、$N_C(T') < gN_{site}$]，随后再向下移动

。从图 4a 到图 4b，费米能级几乎没有变化，因为 E_F' 始终主要由缺陷决定。然而，由于 T' 增大，根据公式（6），带电缺陷与中性缺陷的比例会降低。由于中性缺陷的浓度在光照下保持不变，带电缺陷的浓度在主导型和补偿型缺陷中都会降低。

当光照强度足够强，使带边激发与缺陷激发相当时，即 $\Delta H_f^{il}(n')$ 线低于 $\Delta H_f^{il}(B^-)$，和/或 $\Delta H_f^{il}(p')$ 线低于 $\Delta H_f^{il}(A^+)$，E_F' 将由带边激发和缺陷激发共同决定。在这种情况下，E_F' 可移至带隙中部或带边，具体取决于实际情况；带电缺陷浓度的变化没有确定的方向，必须根据方程（9）确定（更多细节见补充材料）。当光照强度进一步增加，使得与带边激发相比，缺陷激发变得不重要时（见图4c），E_F' 仅由N_V 和 N_C决定。一个有趣的现象是，当 N_V 大于 N_C时，无论半导体最初是n型还是p型，在极强光照下都将转变为n型。类似地，当N_C 大于 N_V时，半导体在极强光照下将始终呈p型。

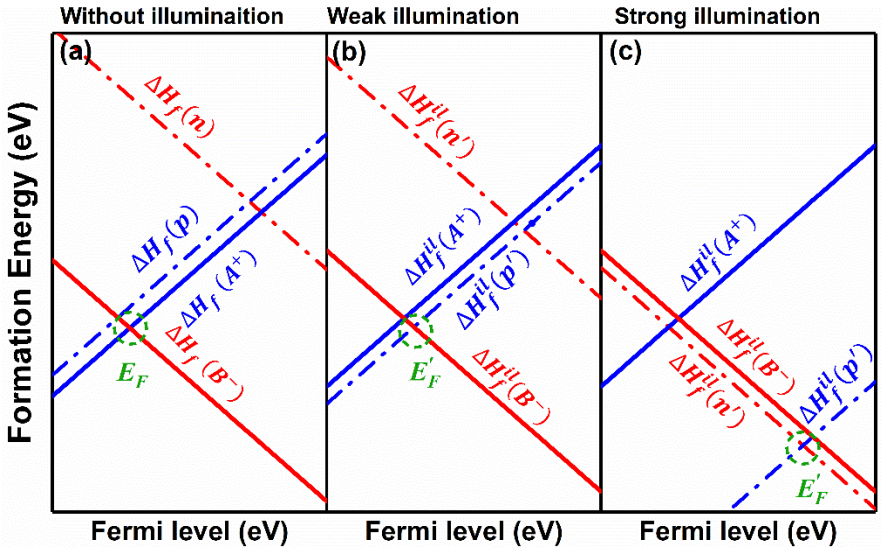

图 4. 示意不同光照条件下，缺陷形成能和带边“缺陷”随费米能级变化的图。(a)-(c) 缺陷形成能在

无光照、弱光照和强光照条件下，实线分别表示缺陷，虚线表示带边激发。

IV. 氮化镓:Mg 的光照效应

现在，我们应用光照下的缺陷理论，研究生长过程中光照对氮化镓缺陷性质的影响。据报道，在富镓条件下，V_N 是氮化镓中受主 Mg_{Ga} 的主要补偿中心[30, 31]。许多文献报道，光照能够提高空穴浓度，但其机制尚不清楚[32-34]。

通过第一性原理缺陷计算（计算细节见补充材料），我们发现，Mg_{Ga} 在价带顶上方约 0.25 eV 处有一个 (0/-) 跃迁能级，而 V_N 的 (+/0) 和 (3+/0) 跃迁能级分别位于价带顶上方约 3.30 eV 和 1.42 eV 处，这与先前的研究结果非常吻合 [9, 35]。图 5a 显示了富镓条件下缺陷形成能随费米能级的变化关系。在 T = 1275 K（典型的实验生长温度）下，也给出了带边缺陷的曲线。为获得 N_C 和 N_V，分别采用 $0.2m_0$ 和 $1.5m_0$ 的电子和空穴有效质量 [36], 。施加光照时，电子的有效温度开始从 T 升高至 T'。值得注意的是，给定光照强度及相应的 T' 后，可在给定生长温度下通过自洽求解方程 (4)-(9) 得到缺陷浓度、载流子密度和 E_F' 。下文中，我们用 $\Delta n = n' - n_0$ 表示光照强度，其中 n' 和 n_0 分别是电子温度为 T' 和 T（此处 T=1275 K）时的电子密度。

在没有光照时，费米能级被钉扎在高于价带顶约 0.97 eV 处，这是因为缺陷激发占主导，超过了带边激发 [27]。施加光照后，图 5a 中的虚线将发生移动。在弱光照下，当缺陷激发始终远强于带边激发时， E_F'不会发生变化，并且所有带电缺陷的浓度都会降低，这是因为光照强度增加，从而根据上述分析使 T' 增加

。事实上，图 5b 中的结果证实了我们的判断，即施主缺陷 Mg_{Ga}^{-} 和补偿缺陷 V_N^+ 的浓度都会先降低，直到$\Delta n = 10^{11}$ cm^{-3}。当 $\Delta n > 10^{11}$ cm^{-3}时，空穴激发开始与 V_N^+ 的激发相当或占据主导地位（见图 5b 和图 S3b），此时， E_F' 将主要由 Mg_{Ga}^{-} 和空穴的浓度决定。随着光生载流子的增加， E_F' 将向带隙中部移动。根据公式（6），对于带正电缺陷 V_N^+，由于 $q(E_t^\alpha - \mathrm{E_F'})$降低而 T' 增加，其浓度会降低。另一方面，对于带负电缺陷 Mg_{Ga}^{-}，由于 $q(E_t^\alpha - E_F')$的增加速度快于 T'，其浓度会根据我们的计算略有增加（见图 5b 和图 S3b）。然而，我们的结果表明， Mg_{Ga}^{-} 的浓度几乎不受光照影响，而在实验生长条件下，当光照强度对应于 Δn 约为 10^{12}-$10^{14}$$\mathrm{cm}^{-3}$ [37]时，V_N^+ 的浓度会显著降低。我们发现，实验仅报道了 $\mathrm{V_N}$ 的形成受到抑制，而 Mg掺杂浓度没有变化 [37, 38], ，这与我们的结果非常一致。当光照进一步增强，即 $\Delta n > 10^{18}$ cm^{-3} （假设能够实现）时，带边激发将超过缺陷激发（见图 5b 和图 S3c）。在这种情况下，我们发现 E_F' 开始更接近导带底，使氮化镓由 p型转变为 n型。此外， $q(E_t^\alpha - \mathrm{E_F'})$的增加速度慢于 T'，因此 Mg_{Ga}^{-} 的浓度再次降低。

由于光照会影响带电缺陷，因此为调控生长过程中的缺陷形成提供了一种新方法。在实际应用中，可在高温下生长样品，并在生长或生长后过程中施加适当的光照，直至电子达到准平衡态。随后移除光照，并将样品淬火至室温；假设缺陷保持固定，只有电子重新分布 [39]。图 5c 展示了我们对氮化镓的模拟结果。如图所示，与生长过程中未施加光照的情况相比，在光照下生长的样品具有明显更浅的费米能级，且更接近价带顶，这表明实现了更高的空穴密度。我们的模拟结果与实验测量结果非常吻合[32, 40]。

我们还将该理论应用于碲化镉中的锑掺杂，所得结果与现有实验相当吻合。特别是，我们的理论能够成功解释生长过程中光照导致锑掺杂溶解度增加的现象（见补充材料），而此前的理论无法解释这一现象。除了在生长过程中调控缺陷性质外，在室温下运行期间施加光照也能通过增强能带激发、改变带电缺陷与中性缺陷的比例以及移动 E_F'，产生显著影响。我们预计，该理论能够对稳态光照下的许多有趣实验现象提供定量和定性的解释。

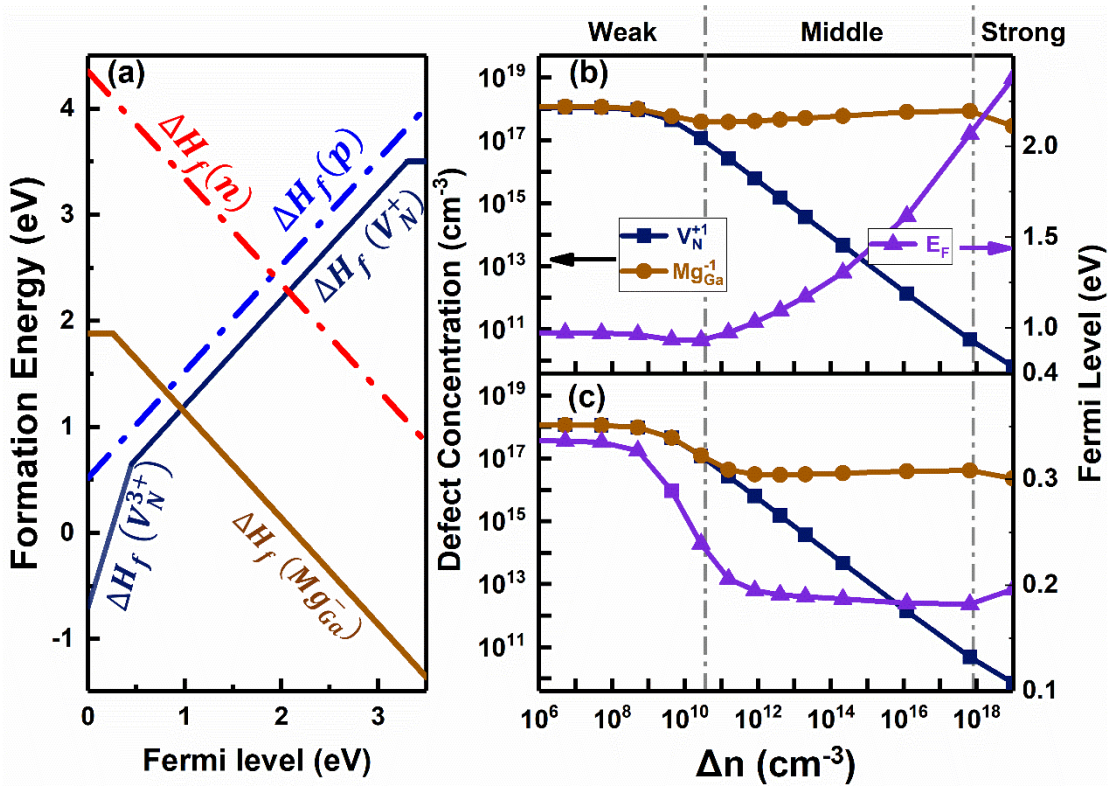

图5. 光照对镁掺杂氮化镓缺陷性质的影响。(a) 缺陷形成

镁掺杂氮化镓中能量作为费米能级函数的变化。(b) 氮化镓在1275开尔文下生长时，带电缺陷浓度和有效费米能级作为光照强度函数的变化。(c) 图(b)中的样品淬冷至300开尔文并移除光照后，带电缺陷浓度和费米能级。

V. 结论

总之，我们提出了一种自洽的方法，用于模拟连续稳态光照条件。我们已经证明，光照效应对

中性缺陷的形成能和缺陷跃迁能级可以忽略不计。为了表征均匀半导体在连续稳态光照下的电子分布，我们指出，热激发与光激发在实现稳态电子分布方面是等效的。因此，电子分布可以仅用一个有效温度T'和一个普适费米能级 E_F'来表征。基于上述概念，我们通过将带边态与缺陷态置于同等地位并加以明确处理，揭示了光照对缺陷产生影响的机制。我们发现，带边“缺陷”态的形成能会随着电子T'增加而发生偏移，进而影响整个系统的 E_F' ，改变缺陷态的离子态概率，并影响带电缺陷浓度。我们提出的图景与实验观测相符，并以氮化镓:镁和碲化镉:锑体系为例加以说明。亟需开展更多实验研究，以检验我们的光照下缺陷理论。

致谢

本研究部分得到国家自然科学基金委员会（项目编号：12188101、11991061、61904035、11974078）的资助。计算工作在复旦大学高性能计算中心完成。

参考文献

[1] H. Fang, M. Tosun, G. Seol, T. C. Chang, K. Takei, J. Guo, and A. Javey, 通过钾实现少层过渡金属二硫属化物的简并 n 型掺杂, 《纳米快报》**13**, 1991 (2013年).[2] H.-J. Chuang, B. Chamlagain, M. Koehler, M. M. Perera, J. Yan, D. Mandrus, D. Tománek, and Z. Zhou, 低电阻二维/二维欧姆接触：实现高性能 WSe_2, MoS_2,和 $MoSe_2$ 晶体管的通用方法, 《纳米快报》**16**, 1896 (2016年).[3] Y. Xu, C. Cheng, S. Du, J. Yang, B. Yu, J. Luo, W. Yin, E. Li, S. Dong, P. Ye, and X. Duan, 二维和三维材料之间的接触：欧姆接触、肖特基接触和 p–n 异质结, 《ACS 纳米》**10**, 4895 (2016年).[4] S. Wang, M. Huang, Y.-N. Wu, W. Chu, J. Zhao, A. Walsh, X.-G. Gong, S.-H. Wei, and S. Chen, 通过非绝热分子动力学模拟研究半导体中非平衡载流子的有效寿命, 《自然·计算科学》**2**, 486 (2022年).[5] L. Cheng, C. Zhang, and Y. Liu, 为什么二维半导体通常具有较低的电子迁移率, 《物理评论快报》**125**, 177701 (2020年).[6] G.-J. Zhu, Y.-G. Xu, X.-G. Gong, J.-H. Yang, and B. I. Yakobson, 二维半导体中受维度抑制的化学掺杂：采用电荷校正方法研究黑磷烯和 MoS_2, 《纳米快报》**21**, 6711 (2021年).[7] I. Chatratin, B. Dou, S.-H. Wei, and A. Janotti, 磷、砷和锑在碲化镉中的掺杂极限, 《物理化学快报》**14**, 273 (2023).[8] X. Li, B. Zhang, H. Zhu, X. Dong, X. Xia, Y. Cui, K. Huang, and G. Du, 通过光辅助金属有机化学气相沉积在硅衬底上生长的氧化锌薄膜的性质, 《应用表面科学》**254**, 2081 (2008).[9] X. Cai, J.-W. Luo, S.-S. Li, S.-H. Wei, and H.-X. Deng, 通过光照突破半导体中的掺杂极限, 《物理评论 B》**106**, 214102 (2022年).[10] J. D. Benson, D. Rajavel, B. K. Wagner, R. Benz, and C. J. Summers, 采用常规和光辅助分子束外延制备的未掺杂和锑掺杂碲化镉表面的性质, 《晶体生长杂志》**95**, 543 (1989).[11] H. Tsai, R. Asadpour, J.-C. Blancon, C. C. Stoumpos, O. Durand, J. W. Strzalka, B. Chen, R. Verduzco, P. M. Ajayan, S. Tretiak, J. Even, M. A. Alam, M. G. Kanatzidis, W. Nie, and A. D. Mohite, 光致晶格膨胀带来高效率钙钛矿太阳能电池, 《科学》**360**, 67 (2018年).[12] E. T. Hoke, D. J. Slotcavage, E. R. Dohner, A. R. Bowring, H. I. Karunadasa, and M. D. McGehee, 用于光伏的混合卤化物杂化钙钛矿中可逆的光致陷阱形成, 《化学科学》**6**, 613 (2015年).[13] Z. Bryan, I. Bryan, B. E. Gaddy, P. Reddy, L. Hussey, M. Bobea, W. Guo, M. Hoffmann, R. Kirste, J. Tweedie, M. Gerhold, D. L. Irving, Z. Sitar, and R. Collazo, 金属有机化学气相沉积生长硅掺杂氮化铝镓过程中补偿性点缺陷的费米能级控制, 《应用物理快报》**105**, 222101 (2014年).[14] K. Alberi and M. A. Scarpulla, 过剩载流子对宽带隙半导体中带电缺陷浓度的影响, 《应用物理学杂志》**123**, 185702 (2018年).[15] K. Alberi and M. A. Scarpulla, 通过过剩载流子抑制半导体工艺中的补偿性本征缺陷形成, 《科学报告》**6**, 27954 (2016年).[16] P. Reddy, M. P. Hoffmann, F. Kaess, Z. Bryan, I. Bryan, M. Bobea, A. Klump, J. Tweedie, R. Kirste, S. Mita, M. Gerhold, R. Collazo, and Z. Sitar, 通过缺陷准费米能级控制减少宽带隙半导体中的点缺陷, 《应用物理学杂志》**120**, 185704 (2016年).

[17] P. Reddy、F. Kaess、J. Tweedie、R. Kirste、S. Mita、R. Collazo 和 Z. Sitar，《基于缺陷准费米能级控制的 CN 还原在氮化镓中的应用：少数载流子作用的证据》，《应用物理快报》**111**，152101（2017年）。[18] B. Peng、D. Bennett、I. Bravić 和 B. Monserrat，《通过能量依赖型光激发调控卤化物钙钛矿的光致伸缩》，《物理评论 M》**6**，L082401（2022年）。[19] G.-J. Zhu、J.-H. Yang 和 X.-G. Gong，《自洽确定低维半导体中带电缺陷的结构和缺陷电离能》，《物理评论 B》**102**，035202（2020年）。[20] H.-X. Deng 和 S.-H. Wei，《关于〈半导体带电点缺陷理论中难题的根本解决〉的评论》，《物理评论快报》**120**，039601（2018年）。[21] P. Giannozzi、S. Baroni、N. Bonini、M. Calandra、R. Car、C. Cavazzoni、D. Ceresoli、G. L. Chiarotti、M. Cococcioni、I. Dabo、A. Dal Corso、S. de Gironcoli、S. Fabris、G. Fratesi、R. Gebauer、U. Gerstmann、C. Gougoussis、A. Kokalj、M. Lazzeri、L. Martin-Samos、N. Marzari、F. Mauri、R. Mazzarello、S. Paolini、A. Pasquarello、L. Paulatto、C. Sbraccia、S. Scandolo、G. Sclauzero、A. P. Seitsonen、A. Smogunov、P. Umari 和 R. M. Wentzcovitch，《QUANTUM ESPRESSO：用于材料量子模拟的模块化开源软件项目》，《物理学杂志：凝聚态物质》**21**，395502（2009年）。[22] M. Cavallini 和 D. Gentili，《过渡金属二硫属化物中的原子空位：性质、制备与局限》，ChemPlusChem **87**，e202100562（2022年）。[23] A. Ebnonnasir、B. Narayanan、S. Kodambaka 和 C. V. Ciobanu，《MoS2-石墨烯异质结构中二硫化钼带隙的可调控性》，《应用物理快报》**105**，031603（2014年）。[24] M. P. K. Sahoo、J. Wang、Y. Zhang、T. Shimada 和 T. Kitamura，《反位缺陷和应变对单层二硫化钼气体吸附与磁性的调控》，《物理化学杂志 C》**120**，14113（2016年）。[25] D. Y. Qiu、F. H. da Jornada 和 S. G. Louie，《MoS_2的光学光谱：多体效应与激子态的多样性》，《物理评论快报》**111**，216805（2013年）。[26] F. Li、B. Xu、W. Yang、Z. Qi、C. Ma、Y. Wang、X. Zhang、Z. Luo、D. Liang、D. Li、Z. Li 和 A. Pan，《基于范德华垂直二硫化钼/二硒化钼异质结构的高性能光电子器件》，《纳米研究》**13**，1053（2020年）。[27] H.-P. Komsa 和 A. V. Krasheninnikov，《基于第一性原理研究块体和单层 MoS_2 中的本征缺陷》，《物理评论 B》**91**，125304（2015年）。[28] J.-Y. Noh、H. Kim 和 Y.-S. Kim，《单层 ${\mathrm{MoS}}_{2}$ 中本征缺陷的稳定性与电子结构》，《物理评论 B》**89**，205417（2014年）。[29] J.-H. Yang、W.-J. Yin、J.-S. Park 和 S.-H. Wei，《半导体中带电缺陷补偿的自调节与形成能钉扎》，《科学报告》**5**，16977（2015年）。[30] J. Buckeridge、C. R. A. Catlow、D. O. Scanlon、T. W. Keal、P. Sherwood、M. Miskufova、A. Walsh、S. M. Woodley 和 A. A. Sokol，《确定氮空位是二价金属掺杂氮化镓中的浅能级补偿中心》，《物理评论快报》**114**，016405（2015年）。[31] A. Bhattacharyya、W. Li、J. Cabalu、T. D. Moustakas、D. J. Smith 和 R. L. Hervig，《通过等离子体辅助分子束外延实现氮化镓薄膜的高效 p 型掺杂》，**85**，4956（2004年）。[32] Z. Bryan、M. Hoffmann、J. Tweedie、R. Kirste、G. Callsen、I. Bryan、A. Rice、M. Bobea、S. Mita、J. Xie、Z. Sitar 和 R. Collazo，《镁掺杂氮化镓生长过程中点缺陷的费米能级控制》，《电子材料杂志》**42**，815（2013年）。[33] C. E. Sanders、D. A. Beaton、R. C. Reedy 和 K. Alberi，《利用光调控费米能，控制外延生长过程中的掺杂分布》，《应用物理快报》**106**，182105（2015年）。[34] K. Alberi 和 M. A. Scarpulla，《半导体的光辅助物理气相外延生长：一

光诱导改性对生长过程的综述，《J. Phys. D: Appl. Phys.》**51**，023001（2018年）。[35] J. L. Lyons 和 C. G. Van de Walle，GaN 中缺陷能量和性质的计算预测，《NPJ 计算材料》**3**，12（2017年）。[36] U. Kaufmann、P. Schlotter、H. Obloh、K. Köhler 和 M. Maier，外延 GaN:Mg 层中的空穴电导率与补偿，《物理评论 B 》 **62**，10867 （ 2000 年）。[37] A. Klump、M. P. Hoffmann、F. Kaess、J. Tweedie、P. Reddy、R. Kirste、Z. Sitar 和 R. Collazo，通过缺陷准费米能级控制 Mg 掺杂 GaN 中的钝化与补偿，《应用物理学杂志》**127**，045702（2020年）。[38] F. Kaess、P. Reddy、D. Alden、A. Klump、L. H. Hernandez-Balderrama、A. Franke、R. Kirste、A. Hoffmann、R. Collazo 和 Z. Sitar，光照功率密度对硅掺杂 GaN 中碳缺陷构型的影响，《应用物理学杂志》**120**，235705（2016年）。[39] J.-H. Yang、J.-S. Park、J. Kang、W. Metzger、T. Barnes 和 S.-H. Wei，通过淬火将费米能级调节至超出平衡掺杂极限：以 CdTe 为例，《物理评论 B》**90**，245202（2014年）。[40] Y. K. Yoichi Kamiura、Y. Y. Yoshifumi Yamashita 和 S. N. Shuji Nakamura，光增强激活 p型 GaN 薄膜中氢钝化的镁，《日本应用物理学杂志》**37**，L970（1998年）。