

包含键环境修正的硅氢紧束缚势模型*

潘必才

(中国科学技术大学物理系,合肥 230026)

(2000 年 5 月 18 日收到,2000 年 8 月 7 日收到修改稿)

在已有的硅势模型基础上,引进氢原子,计及 Si-H 键环境的影响,构造出新的硅氢紧束缚势模型.通过测试计算,这一新的硅氢势模型显示出较好的传递性,可适宜于研究复杂的硅氢体系.

关键词:紧束缚势模型,半导体,缺陷

PACC:7110,0270,6170

1 引 言

在凝聚态理论研究中,由于理论数值计算的方法弥补了理论解析研究中的许多不足,理论数值研究已成为物理学研究方法中的第三分支.众所周知,原子间相互作用势模型对于使用理论计算方法研究实际凝聚态物理体系的电子结构和振动性质的准确程度起着决定性作用.通常,势模型可分为三大类:第一类为经验势模型,例如 Lennard-Jones 势、Morse 势等.这类势模型的函数形式简单,采用普通的微机即可应用动力学方程对大体系(原子数 $> 10^4$)进行求解,但这些经验势缺乏量子力学的基础,而凝聚态体系中的绝大部分现象必须采用量子力学的观点予以描述,因而经验势求解的结果不能很好地解释许多实验现象.第二类为第一性原理的自洽势,其主要特征是细致地计及电子间的交换、关联效应,并将电子密度做为势函数的自变量,即将势函数与体系的本征波函数进行耦合,实现自洽求解.近二十年来,基于从头自洽方法的研究已获得巨大的成功,这不仅解释了许多复杂的实验现象,而且进行了正确的预言.然而,由于自洽求解过程十分复杂,计算量很大,使得计算机的计算能力成了实际计算工作能否实施的必要条件之一.显然,巨大的计算量和漫长的计算时间严重地阻碍了对大量的复杂体系进行理论分析.第三类为具有可传递性紧束缚势模型^[1-9].这类势模型在形式上只计及近邻原子间的作用,并

用参数化的经验公式表达两邻近原子间的跳跃积分和两体势,而库仑积分则近似等于原子轨道能.公式中的参数是通过拟合适当的物理体系的物理量而确定.如果势模型能较好地求解许多未参与拟合的体系,该模型便具有较好的传递性.采用紧束缚势模型研究实际体系具有两个重要的优点:1)构造势模型的方法是建立在量子论基础之上,同时拟合的目标值来自准确的 LDA 计算或取自某些实验,因而紧束缚势具有准确描述复杂体系微观电子结构性质的量子理论基础.2)由于采用参数化的公式描述近邻原子间的作用,实际的求解过程避开了复杂的多中心积分,计算过程简捷,可对复杂体系快速求解.

鉴于以上各势模型的特点,近年来,具有可传递性紧束缚势模型的理论研究受到极大的关注.

对硅氢体系, Li 和 Biswas 于 1994 年发表了 Si-H 紧束缚势模型^[10],该势模型已成功地用于研究氢原子在硅晶体中的迁移、氢化非晶硅中的亚稳态^[11-13].但该势模型既未包含氢原子间的相互作用,又未计入键环境对键强度的影响,故不适用于研究氢化非晶硅中更复杂的物理现象.另一方面,该模型中 Si-Si 间的作用虽能较好地描述晶体硅中的许多性质,但不能研究复杂的硅表面.有见于过去的硅紧束缚模型缺乏很好的传递性,本文作者与合作者发展了依赖于键环境的硅紧束缚模型^[14],这一模型已在硅团簇^[15]、硅表面^[16]和体硅中的本征缺陷^[17]研究上获得了很好的结果.本文报道在这一具有很好传递性的硅紧束缚模型基础上加入氢原子,对硅

*教育部留学基金、中国科学院留学基金、中国科学院基金和国家自然科学基金(批准号 69876035)资助的课题.

氢键引入键环境影响的修正,构造出新的能研究复杂硅氢体系的 Si-H 紧束缚模型.

2 硅氢紧束缚模型

在硅氢体系中,按原子种类间的相互作用划分,有 Si-Si, Si-H 和 H-H 这三种相互作用.其中,描述 Si-Si 相互作用的紧束缚形式和相应的参数均取自文献 [14],以下的讨论均局限于 Si-H 和 H-H 相互作用的紧束缚形式和相应的参数.

2.1 紧束缚理论和带结构能

在紧束缚近似下,一硅氢体系的电子波函数 $|\psi_n(\mathbf{r})\rangle$ 可以用该体系中的原子的轨道波函数 $|\phi_{\lambda,\alpha}(\mathbf{r})\rangle$ 展开:

$$|\psi_n(\mathbf{r})\rangle = \sum_{\lambda,\alpha} c_{n,\lambda,\alpha} |\phi_{\lambda,\alpha}(\mathbf{r})\rangle, \quad (1)$$

式中 $c_{n,\lambda,\alpha}$ 为展开系数,下标 λ 标志原子种类, α 表征原子轨道波函数的类型,对硅 $\alpha = 3s, 3p_x, 3p_y, 3p_z$,对氢 $\alpha = 1s$. n 为电子态的指标.

若体系的哈密顿算符为 \hat{H} ,很容易导出如下的久期方程:

$$\sum_{\lambda,\alpha} c_{n,\lambda,\alpha} (H_{\lambda\alpha,\mu\beta} - \epsilon_n S_{\lambda\alpha,\mu\beta}) = 0, \quad (2)$$

这里 μ 和 β 的意义与 λ 和 α 的意义分别相同.其中,

$$H_{\lambda\alpha,\mu\beta} = \langle \phi_{\lambda\alpha} | \hat{H} | \phi_{\mu\beta} \rangle, \quad (3a)$$

$$S_{\lambda\alpha,\mu\beta} = \langle \phi_{\lambda\alpha} | \phi_{\mu\beta} \rangle. \quad (3b)$$

一般地,在紧束缚势模型的构造中,将哈密顿非对角元表达成原子 i 和 j 间键积分 $\{V_{\xi\zeta}(r_{ij}) =$

$\xi, i | \hat{H} | \zeta, j, \xi = s$ 或 $p, \zeta = s$ 或 $p\}$ 的组合^[11]:

$$H_{s,ss} = V_{ss}, \quad (4a)$$

$$H_{s,sp} = lV_{sp}, \quad (4b)$$

l 为方向余弦.

必须注意的是所有的键积分均是多中心积分,对于复杂的凝聚态体系,需要花费大量的计算量来处理多中心积分,为了能用较小计算量去计算复杂的凝聚态体系,在紧束缚势模型中采用参数化的经验公式表达键积分.对 Si-H 间的键积分,本文采用如下的公式:

$$V(r_{ij}) = \alpha_1 R_{ij}^{-\alpha} \exp(-\alpha_3 R_{ij}^{\alpha}), \quad (5)$$

式中 r_{ij} 为原子 i 和 j 之间的距离.为了计入硅氢键周围键环境对该硅氢键的影响,上式中引入了有效键长 R_{ij} ,并且,

$$R_{ij}(r_{ij}) = \exp(\alpha_5(\Delta_{ij} - \Delta_0)^2) r_{ij}, \quad (6)$$

$$\Delta_{ij} = \frac{\Theta_i - \Theta_{ij}}{\Theta_i^0} + \frac{\Theta_j - \Theta_{ij}}{\Theta_j^0}, \quad (7)$$

$$\Theta_i = \sum_{k \neq i} \Theta_{ik}, \quad (8a)$$

$$\Theta_j = \sum_{k \neq j} \Theta_{jk}, \quad (8b)$$

Θ_{ik} 为两原子球 i 和 k 之间的交叠体积.设两原子球的半径分别为 \mathcal{R}_i 和 \mathcal{R}_k ,两球心间距为 r_{ik} ,于是

$$\Theta_{ik} = \begin{cases} -\frac{2}{3}\pi [a^3 - \mathcal{R}_i^3 - \mathcal{R}_k^3 + \mathcal{R}_k^2 - \mathcal{R}_i^2 + a^2]^{3/2} \\ -\pi r_{ij}(\mathcal{R}_i^2 - a^2) & \text{当 } r_{ik} \leq \min(r_{\text{cut}}, \mathcal{R}_i + \mathcal{R}_k), \\ 0 & \text{当 } r_{ik} > \min(r_{\text{cut}}, \mathcal{R}_i + \mathcal{R}_k), \end{cases} \quad (9)$$

其中, $a = \frac{1}{2}(r_{ik} + \frac{\mathcal{R}_i - \mathcal{R}_k}{r_{ik}})$, $\Theta_i^0 = \frac{4}{3}\pi\mathcal{R}_i^3$, $\Theta_j^0 = \frac{4}{3}\pi\mathcal{R}_j^3$, r_{cut} 为空间截断距离, $\{\alpha_i\}$ 为经验参数.

按 Θ_{ik} 的定义可知, Θ_i (或 Θ_j) 为原子 i (或 j) 与其周围紧邻原子间交叠的体积之和.(7)式则代表所考察的 Si-H 键两原子上只计纯环境影响的体积与各自原子体积之比的和.若环境原子越多或环境原子与所考察的原子(i 或 j)的间距越近, Δ_{ij} 越大,若没有有效的环境原子,则 $\Delta_{ij} = 0$.(6)式中选择了硅烷平衡结构时的 Δ_{ij} 为 Δ_0 ,这一考虑是基于硅氢体系中硅烷的平衡结构具有很好的结构稳定性的缘故.对某一其他的硅氢结构,若 Δ_{ij} 偏离 Δ_0 ,其有效键长 R_{ij} 增大,导致 i 与 j 间的作用减弱.

对 H-H 间的键积分,其经验公式的形式与(5)式相同,但没有引入有效键长.

哈密顿对角元(库仑积分)中与硅相联系的部分已由文献 [14] 提供,与氢相关的取为 $H_{1s} = 2.18\text{eV}$.

目前的紧束缚势模型对交叠矩阵元 $S_{\lambda\alpha,\mu\beta}$ 的处理主要有两种不同的方法.一种是通过扩展的休克尔公式将 $S_{\lambda\alpha,\mu\beta}$ 和 $H_{\lambda\alpha,\mu\beta}$ 联系起来.另一种是强加不同原子的轨道波函数彼此正交,该强加的条件并不破坏物理体系中原有的对称性^[18],这一处理方案的优点是避免由于考虑交叠矩阵元而新增的经验参数.通常,前者称为非正交的紧束缚势模型,后者称为正交的紧束缚势模型.本文采用正交的紧束缚势方法.

对硅氢体系,不等价原子间存在着电子电荷的转移,为了计入电荷间的库仑作用,在哈密顿对角元中加入类 Hubbard 项,即 $u(q_i - q_i^0)$, u 的物理意义是反映电子间库仑作用的强度.取 $u^{\text{Si}} = 4.0\text{eV}$ ^[14],

$u^H = 2.0\text{eV}$, 可获得硅氢键间正确的电子电荷转移. 式中 q_i^0 为第 i 个原子在孤立状态时的总价电子数, q_i 为第 i 个原子的电子电荷数. 由于引入了类 Hubbard 项, 我们可进行电子电荷自治计算.

上述的计算可获得任一硅氢体系的能级 $\{\epsilon_i\}$ 或能带. 进一步地, 可计算出带结构能 $E_{bs} = \sum_i n_i \epsilon_i$, 式中的求和遍及占据态, n_i 为第 i 个能级的占据数.

2.2 两体势和总能

在通常的紧束缚势模型中, 系统的总能 E_{tot} 表达成带结构能 E_{bs} 、近程排斥能 E_{rep} 和类 Hubbard 项而引入的附加能量之和:

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{rep} + \frac{1}{2} \sum_i u (q_i - q_i^0)^2, \quad (10)$$

其中, 排斥能为

$$E_{rep} = \sum_j f(\sum_i \phi(r_{ij})), \quad (11)$$

f 为三次多项式函数. 对 Si-H 和 H-H, 原子对势 $\phi(r_{ij})$ 的函数形式与 (5) 式相同.

2.3 经验参数

通过拟合 SiH, SiH₂, SiH₃, SiH₄, Si₂H₆, H₂ 和假想的分子 SiH₅ 的能级和总结合能, 确定经验参数 $\{\alpha\}$ 在构造硅氢紧束缚势模型中, 我们选择空间截断距离 $r_{cut}^{Si-H} = 0.23\text{nm}$ 和 $r_{cut}^{H-H} = 0.12\text{nm}$. 有效原子球半径 $R_{Si} = 0.14\text{nm}$, $R_H = 0.12\text{nm}$. 表 1 和表 2 列出了所确定的经验参数.

表 1 公式中的参数

	α_1	α_2	α_3	α_4	α_5
$V_{ss\sigma}^{Si-H}$	-4.042412	-0.01	0.030872	5.2603	0.15
$V_{sp\sigma}^{Si-H}$	6.266940	-0.454176	0.048131	3.2967	0.15
ϕ^{Si-H}	13.18424	-2.098368	2.383024	0.271808	0.005
$V_{ss\sigma}^{H-H}$	-4.275392	-0.722135	—	—	—
ϕ^{H-H}	3.478432	-1.22	4.0	3.91072	—

表 2 (11) 式中多项式 $(a + bx + cx^2 + dx^3)$ 的系数

	a/eV	b	c/eV^{-1}	d/eV^{-2}
Si-H	0.0001	0.496148	0.005616	-0.000072
H-H	0.0	0.50	0.0	0.0

3 模型的测试

通过计算量子力学力, 将上述势模型与分子动力学相结合, 然后对任一硅氢体系进行优化结构计算, 据此获得该体系的最终几何构型.

为了检验该硅氢紧束缚势模型的传递性, 我们计算了氢原子做为填隙杂质在晶体硅中几个特殊位置(如正四面体位置(T))、六角位(H))、键中心(BC))、反键位(AB))、两个次近邻硅原子连线的中间(C))、键中心位与其近邻的六角位的中间(M))上的相对稳定性. 计算中采用包含 64 个硅原子和一个氢原子的大单胞. 由于单胞较大, 计算中只使用 Γ 点. 表 3 示出了我们计算的结果与以前结果的对比. 显然, 本文计算的相对能量值更接近第一性原理的结果.

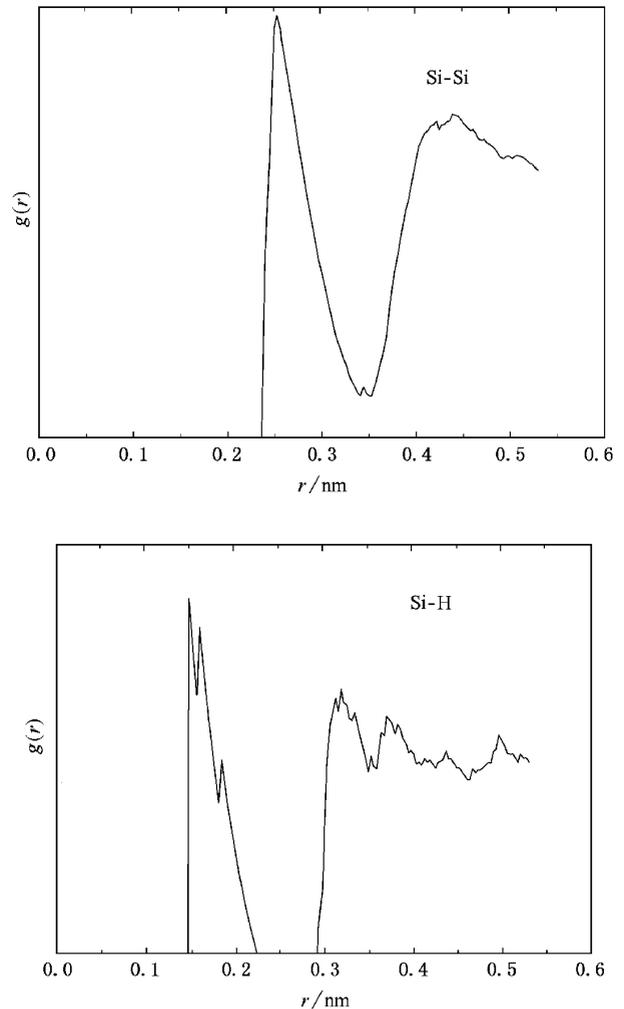


图 1 计算出的 Si-Si 和 Si-H 的偶分布函数

表 3 取氢原子位于晶体硅正四面体填隙位置(T)时的能量为参考点, 氢原子在晶体硅中其他位置时的能量(eV)

	H	M	C	AB	BC
本文	0.60	-0.34	0.20	0.83	-0.52
Li, Rand ^[11]	1.46	-0.03	0.31	0.44	-0.26
Hanser ^[23]	0.59	—	3.70	—	-1.23
LDA ^[24-26]	0.60	—	0.31	—	-0.88

对氢化非晶硅的测试计算,我们选取文献[13]中的任一非晶结构(Si_{54}H_6)作为起始结构.升温至1100K,进行20ps的分子动力学计算,然后降温至0.0K,再优化结构,获取与该势模型自洽的氢化非晶硅几何构型.图1示出了这一氢化非晶硅的Si-Si和Si-H偶分布函数,与文献[19]的实验结果基本一致.

进一步检验氢原子与 $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面的作用效果.选取498个硅原子组成一薄层,薄层的上下表面通过薄层中间的反演对称中心而对称.再将两个氢原子分别置于薄层的上下表面,并且两个氢原子间也关于上述反演对称中心对称.然后,分别置氢原子于 $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面有层错部分和无层错部分的吸附原子(adatom,记为A)位置和表面自由原

子(rest atom,记为R)位置.结构弛豫后,氢原子吸附于A位置时的能量均比氢原子吸附于R位置时的能量高,并且,位于层错部分的氢原子吸附能比位于无层错部分的氢原子吸附能低(见表4).

第一性原理的分子动力学也对此做过研究^[20,21].文献[21]采用 $\text{Si}(111)(2\times 2)$ 表面模拟 $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面,计算了表面上几个特殊点吸附氢原子时的吸附能,所得结论与实验^[22]符合得很好,但不能区分层错部分与无层错部分对氢吸附能的影响.文献[20]虽采用了 $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面,但其主要结论在定性上与实验结果^[22]不符.我们的结果中的相对能量差比实验结果高,但定性上与实验结果一致.

4 结 论

本文在已有的硅紧束缚模型基础上,引进氢原子并计入Si-H键环境的影响,构造出新的硅氢紧束缚模型.测试计算显示这一新的硅氢紧束缚模型具有较好的可传递性,可用于研究氢化非晶硅、硅表面与氢的相互作用以及晶体硅中氢原子的迁移等复杂的硅氢体系.

表4 氢原子在 $\text{Si}(111)(7\times 7)$ 表面上四个不同吸附位置的相对吸附能(eV)

	层错部分 的R顶位	层错部分 的A顶位	无层错部 分的R顶位	无层错部 分的A顶位
实验值 ^[22]	0.00	0.20	0.15	0.36
本文值	0.00	1.02	0.14	1.08
文献[20]	—	—	0.00	-0.20
文献[21]	—	—	0.00	0.20

[1] W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids* (Freeman, San Francisco, 1980).

[2] C. Z. Wang, K. M. Ho, *Advances in Chemical Physics*, Vol. XCHH, ed. by I. Prigogine and S. A. Rice, 1996 John Wiley & Sons, Inc.

[3] C. Z. Wang, M. S. Tang, B. C. Pan, C. T. Chan, K. M. Ho, *Materials Research Society Proceedings*, Vol. 408, ed. E. Kaxiras et al. (Materials Research Society, Pittsburgh, 1995).

[4] C. H. Xu, C. Z. Wang, C. T. Chan, K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**(1992) 6047.

[5] D. Porezag, Th. Frauenheim, Th. Kohler, G. Seifert, R. Kaschner, *Phys. Rev.* **B51**(1995) 12947.

[6] Yang Wang, C. H. Mak, *Chemical Physics Letters* **235**(1995), 37.

[7] C. Z. Wang, K. M. Ho, C. T. Chan, *Computational Materials Science* **2**(1994) 92.

[8] A. P. Horsfield, P. D. Godwin, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, *Phys. Rev.* **B54**(1996) 15773.

[9] P. D. Godwin, A. P. Horsfield, D. G. Pettifor, A. P. Sutton, *Phys. Rev.* **B54**(1996) 15776.

[10] Qi-ming Li, R. Biswas, *Phys. Rev.* **B50**(1994) 18090.

[11] Qi-ming Li, R. Biswas, *Phys. Rev.* **B52**(1995) 10705.

[12] R. Biswas, Q. Li, B. C. Pan, Y. Yoon, *Phys. Rev.* **B57**(1998), 2253.

[13] R. Biswas, B. C. Pan, *Appl. Phys. Lett.* **72**(1998) 371.

[14] C. Z. Wang, B. C. Pan, K. M. Ho, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**(1999) 2043.

[15] K. M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Cai Pan, Zhong-Yi Lu, C. Z. Wang, J. G. Wachter, James L. Fye, Martin F. Jarrold, *Nature* (London) **392**(1998) 582.

[16] C. Z. Wang, B. C. Pan, J. B. Xiang, K. M. Ho, *Surface Science*, **426**(1999) L697.

[17] M. Pei, W. Wang, B. C. Pan, Y. P. Li, *Chinese Physics Letters*, **17**(2000) 215.

[18] J. C. Slater, G. F. Koster, *Phys. Rev.* **94**(1954) 1498.

[19] N. Mousseau, Laurent J. Lewis, *Phys. Rev.* **B41**(1990) 3701.

[20] H. Lim, K. Cho, J. Park, J. D. Joannopoulos, Eftimios Kaxiras, *Phys. Rev.* **B52**(1995) 17231.

[21] A. Vittadini, A. Selloni, *Phys. Rev. Lett.* **75**(1995) 4756.

[22] Rong-li Lo, Ing-shouh Hwang, Mon-shu Ho, Tien T. Tsong, *Phys. Rev. Lett.* **80**(1998) 5584.

[23] U. Hansen, P. Vogl, *Phys. Rev.* **B57**(1998) 13295.

- [24] C. Van de Walle ,*Phys. Rev.* **B49**(1994) 4579.
[25] S. Estreicher ,*Mater. Sci. Eng.* **A14**(1995) 319.

- [26] C. Van de Walle ,P. Denteneer ,Y. Bar-Yam ,S. T. Pantelides ,
Phys. Rev. **B39**(1989) 10791.

TIGHT-BINDING POTENTIAL WITH CORRECTION OF BONDING ENVIRONMENT FOR SILICON-HYDROGEN*

PAN BI-CAI

(*Department of Physics , University of Science and Technology of China , Hefei 230026 , China*)

(Received 18 May 2000 ; revised manuscript received 7 August 2000)

ABSTRACT

We have developed a new Si-H tight-binding potential through introducing hydrogen atom into the previous silicon tight-binding potential model in which the correction of environment around a Si-H bond is considered for the interaction between silicon and hydrogen. The testing results show good transferability ,hence this new model can be used to do research on complicated silicon-hydrogen systems.

Keywords : tight-binding potential model , semiconductor , defect

PACC : 7110 , 0270 , 6170

*Project supported by the Chinese Ministry of Education ,Chinese Academy of Sciences and the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 69876035).