

空位的第一性原理及经验势函数的对比研究*

王超营^{1)†} 王振清¹⁾ 孟庆元²⁾

1) (哈尔滨工程大学航天与建筑工程学院工程力学系, 哈尔滨 150001)

2) (哈尔滨工业大学航天科学与力学系, 哈尔滨 150001)

(2009 年 7 月 22 日收到; 2009 年 9 月 14 日收到修改稿)

利用第一性原理及 Stillinger-Weber (SW), EDIP 和 Tersoff 经验势函数对比研究了硅中单空位 (V_1)、双空位 (V_2) 和六边形空位环 (V_6) 的结构特性及形成能. 讨论了经验势函数描述空位时的优点和缺点. 结果发现, 第一性原理方法可以精确描述空位的原子结构及能量特性, 而短程有效的经验势函数无法描述空位所固有的量子效应, 如 Jahn-Teller 变形等. 另外, 由于经验势函数自身的缺陷, EDIP 和 T3 无法应用于空位结构特性的计算. 虽然 SW 势函数也无法描述 V_1 及 V_2 的点群, 但是考虑到它在空位弛豫方向及形成能计算中表现出的优异性能, 相对于 EDIP 及 T3 更适合于空位的计算.

关键词: 空位, 第一性原理, 经验势函数

PACC: 6170, 7115H, 6185

1. 引 言

空位缺陷是半导体材料中比较重要的缺陷形式之一, 它通过产生深能级来俘获载流子, 从而影响半导体器的性能. 另外, 由于空位的大量存在, 它和其他缺陷之间的相互作用不可避免. 其中空位和位错的相互作用改变了 SiGe/Si 异质结构中失配应变的释放形式和位错的成核、运动规律^[1]. 空位按所缺失原子个数可称为单空位、双空位等等. 其中 Si 中比较重要的同时也是研究比较多的单空位 (V_1), 双空位 (V_2) 和六边形空位环 (V_6). V_1 不但和其他缺陷形式的形成有关, 而且控制着半导体材料中间隙原子的扩散. 因此, 它一直是实验^[2] 和第一性原理方法^[3-8] 所研究的对象. 另外, V_1 弛豫之后产生了很大的变形, 提供了断键能量等信息, 所以被广泛应用于经验势函数可靠性的验证中^[9, 10]. V_2 在电子辐照过程中大量存在, 并且它在异质结构中可以长期稳定存在且不易移动, 所以它一直是实验研究所关注的对象. 最近几年, 人们开始利用实验^[11, 12] 和第一性原理方法^[13-17] 研究带有价态的 V_2 的形成能和结构特性. V_6 是 Si 中最小的空位环, 它可以通过聚集而形成其他缺陷形式. 在最初有关 V_6 的研

究中, Chadi 和 Chang^[18] 通过计算空位的悬键能量的方法 (DBC) 证明了 V_6 比其他形式的空位更稳定. 这一结论在之后的第一性原理计算^[19-21] 和基于密度泛函理论的紧束缚近似 (DFTB) 计算中得到了验证^[22].

从以上可知, 在以前有关空位的研究中, 一方面用各种实验手段来探测空位的性质, 另一方面运用基于第一性原理方法的理论计算理解和验证其缺陷的特性. 但是这两种方法都无法处理与空位有关的较大规模的动态问题, 例如空位与其他缺陷的相互作用 (晶界、位错、层错等), 大尺寸模型中自间隙原子的迁移^[23], 低空位密度中溶质原子的扩散等. 这些问题不但需要较大的模型尺寸, 而且需要较长的时间尺度. 在这类问题中, 常用的方法是在计算中使用经验势函数. 但是, 经验势函数方法无法保证计算的精确性及准确性. 因此, 对于具体的缺陷形式, 需要对所使用的经验势函数进行验证. 为此, 在以前的研究中针对位错^[9, 24], 弹性常数^[9, 10], 表面^[10, 25] 和热力学特性^[26] 等方面进行了大量的验证工作. 此外, Godet 等人^[27] 将 Stillinger-Weber (SW)^[28], Environment-dependent interatomic potential (EDIP)^[29] 和 Tersoff (T3)^[30] 势函数与 *ab initio* 方法在较大剪切应力条件下进行了对比研究.

* 国家自然科学基金 (批准号: 10772062) 资助的课题.

† E-mail: chaoyingwang@gmail.com

对于空位, Balamane 等人^[10]利用 V_1 的形成能和结构特性对比研究了六种经验势函数, Justo 等人^[9]利用 V_1 的形成能验证了 SW, EDIP 和 Tersoff 势函数在 V_1 上的有效性. 但是, 以前的研究仅仅局限于 V_1 , 经验势函数有关 V_2 和 V_6 的验证还是一个急待解决的问题.

本文将利用基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理方法和其他三种经验势函数对 V_1 , V_2 和 V_6 的形成能和结构特性进行对比研究, 对三种经验势函数在描述空位中的有效性及缺点进行讨论. 由于计算中需要将 DFT 和经验势函数结果进行对比, 所以本文所讨论的所有空位都是不带价态的中性空位.

2. 计算方法介绍

本文中空位的形成能 E_n^f 通过下式得到:

$$E_n^f = E(N - n) - \frac{N - n}{N} \times E(N), \quad (1)$$

其中 $E(N)$ 为含有 N 个原子的完整晶体体系的总能量, $E(N - n)$ 为缺失 n 个原子的含空位体系的总能量. 由(1)式可以看出, 要计算空位形成能需要先求出不同体系的总能量. 下面对本文求体系能量的两种方法作一下简单介绍.

2.1. 第一性原理方法及参数设定

第一性原理计算中采用的是 SIESTA 程序^[31, 32]. 它使用标准的 Kohn-Sham 自恰密度泛函方法. 其中电子交换关联能的计算使用广义梯度近似(GGA)得到, 具体为 PBE 参数^[33]. 原子中心电子使用完全非局域形式 Kleinman-Bylander 的模守恒赝势^[34]进行简化. 为了提高计算精度, 波函数的能量截断半径设为 160 Ry. 布里渊区积分中 k 点使用 Monkhorst-Pack (MP)^[35] 网格 q^3 , 权重为 (k_0, k_0, k_0) . 在计算体系能量的过程中, 使用共轭梯度法(CG)^[36]对含有空位的体系进行坐标优化, 体系中原子间作用力小于 $0.01 \text{ eV}/\text{\AA}$ 时计算结束.

DFT 计算中可以使用极小基(SZ)、双 ξ 基(DZ)和双 ξ 基加上极化轨道(DZP)基组. 利用 SZ, DZ 和 DZP 基组计算得到的 Si 晶格常数分别为 5.643 \AA , 5.556 \AA 和 5.494 \AA . 它们与实验所得到的晶格常数 5.43 \AA ^[37] 分别相差 3.8%, 2.3% 和 1.2%. 为了消除表面不饱和原子对计算结果的影响, 计算中使用三边周期性边界条件. 计算模型三边矢

量取为 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$, 常用的模型规模为 64 个原子, 216 个原子和 512 个原子. 为选取合适的计算参数, 本文求出了在不同模型尺寸、基组、晶格常数条件下的单个原子能量相对于 k 点网格 q 的变化, 如图 1 中所示. 其中, q 从 1 取到 4. 当 $q=1$ 时, 对应的 $k_0=0$; 当 $q=2, 3, 4$ 时, 对应的 $k_0=0.5$. 从图 1 中可以看出, 不同的基组及晶格常数所对应的单个原子的能量收敛于不同的值. 这表明, 除了计算中所采用的近似方法的差异外, 不同的晶格常数也会导致结果的不一致性(在下面的计算结果的讨论中会详细论述). 从图 1 中还可以看出, 随着模型原子个数和 k 点的增加, 能量收敛的速度变快. 当原子个数为 216 并且 $q=2$ 时, 单个原子的能量收敛于 0.9 meV (DZ) 和 0.04 meV (DZP), 完全能够满足精度的需要. 此外, Probert 等人^[5]发现, 当 $q=2$ 即 k 点密度为 0.031 \AA^{-1} 时, 已经可以充分保证能量结果的收敛性. 考虑到之前计算中 216 原子模型在 V_1 ^[3-6], V_2 ^[14] 和 V_6 ^[19, 20] DFT 计算中的成功应用, 本文 DFT 计算参数选为 216 个原子、 $q=2$. 同时, 为了进一步检验基组对计算结果的影响, 利用上述参数计算出了在不同基组条件下的空位形成能, 如图 2 中所示. 从图中可以看出, 随着基组的变化能量逐步收敛. 在 DZP 基组条件下三种空位的形成能相对于 DZ 基组差值小于 0.14 eV , 完全满足计算精度要求. 所以计算中选用 DZP 基组(晶格常数为 5.494 \AA).

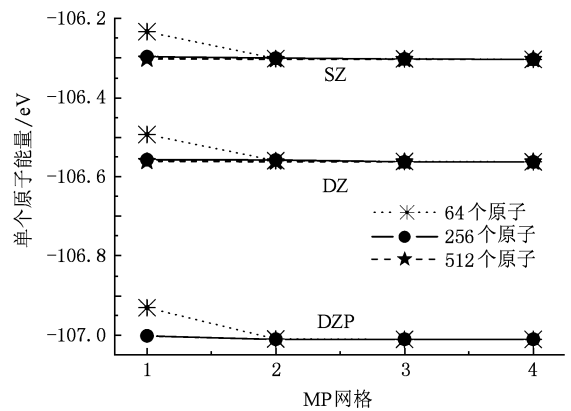


图 1 在不同原子个数、基组条件下单个原子能量相对于布里渊区 k 点的变化

2.2. 经验势函数计算方法及参数设定

由于 Si 在半导体技术中的重要性, 在以前的研究中针对不同的缺陷形式和应用条件提出了 30 多

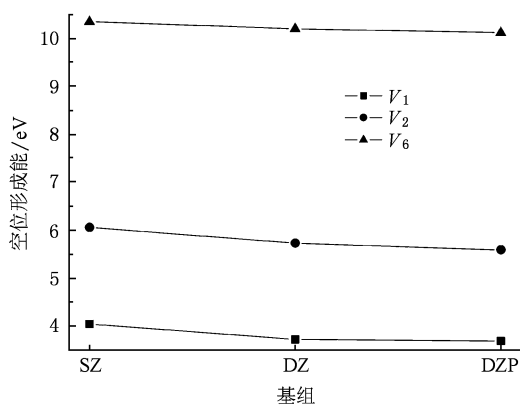


图2 在216个原子和 $q=2$ 条件下单空位(V_1)、双空位(V_2)和六边形空位环(V_6)的形成能随基组的收敛情况

种经验势函数. 考虑到每种势函数都有自身的优点和缺点, 本文选择应用最广泛、验证最多的SW和Tersoff(T3)势函数用于分子动力学(MD)计算中^[10]. 此外, EDIP是唯一一个既可以处理 30° 部分位错又可以处理 90° 部分位错的经验势函数^[9], 因此也被应用于本文的MD计算中.

MD计算中采用NPT系综和三边周期性边界条件, 时间步长设为1 fs. 计算模型三边等长(9.9 nm), 方向为 $[100]$, $[010]$ 和 $[001]$. 含有空位的体系通过以下弛豫方法达到最低能量状态. 首先在0 K下弛豫10000步, 然后体系每5000步升高10 K, 最高为800 K. 利用相反的步骤将体系温度从800 K降到0 K, 就得到了最后的稳定状态.

3. 结果和讨论

3.1. 单空位结果及讨论

V_1 通过在完整晶体中心移出一个原子形成, 如图3(a)中所示. 它有四个第一近邻原子, 每个原子含有一个悬键. 系统弛豫之前, 四个近邻之间的六个距离彼此相等, 形成 T_d 点群. 在DFT弛豫中, Jahn-Teller(JT)变形使得原子1和2以及3和4之间两两相互靠近, 形成了新的共价键, 如图3(b)中所示. 在弛豫之后的稳定结构中, 四个近邻原子之间的六个距离 $d_{1,2} = d_{3,4} < d_{1,3} = d_{1,4} = d_{2,3} = d_{2,4}$, 形成了 D_{2d} 点群. 这一结构与之前文献[3—7]中所得出的结果完全一致. 表1中列出了近邻原子之间的六个间距相对于理想晶体(3.885 Å)的变化值. 从其中可以看出, 本文的GGA结果与之前的局域密

度近似(LDA)结果12.1%(4), 24%(2)^[5]及11%(4), 24.1%(2)^[6]基本一致. 它们之间微小的差别可能是由计算中所使用的晶格常数及近似方法的差异造成的.

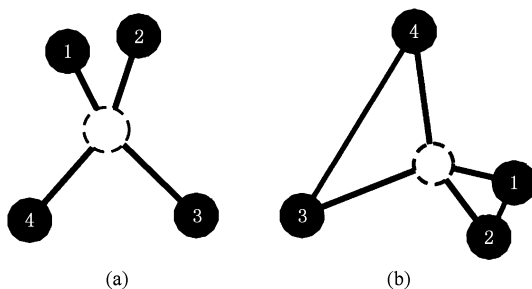


图3 单空位弛豫前后的结构示意图 (a)单空位弛豫前结构; (b)Jahn-Teller变形之后结构

表1 单空位稳定结构的形成能及结构特性. Δd (%)表示近邻原子间距相对于理想原子间距3.885 Å的变化量. -和+分别表示近邻原子向外和向内弛豫

方法	E_f^1 /eV	Δd	点群
DFT	3.69	-13.6%(4), -28%(2)	D_{2d}
SW	3.52	-24.8%(6)	T_d
EDIP	4.10	+6.9%(6)	T_d
T3	4.50	+9.8%(6)	T_d

在使用经验势函数弛豫的过程中, V_1 的四个近邻原子按照呼吸模型变形, 即近邻原子沿着它们与缺失原子之间联键的方向向内或者向外运动. 这意味着弛豫之后结构的点群没有改变, 都属于 T_d 点群. 从表1中可以看出, SW情况下空位的近邻原子向内运动, 六个原子间距都缩短了24.8%. 在EDIP和T3情况下近邻原子向外运动, 六个间距分别增长了6.9%和9.8%. 从以上结果可以看出, 三种经验势函数弛豫过程中只有SW中原子弛豫的方向和DFT的计算结果一致, EDIP和T3与DFT的结果相反. Balamane等人^[10]在经验势函数的比较中也发现了类似的结果, 他们得出SW情况下近邻原子间距变化了24%(向内), T3情况下为10.5%(向外). 虽然在以前的第一性原理计算中出现了近邻原子向外弛豫的现象^[38, 39], 但是后来基于TB^[40]及大量其他第一性原理结果^[3—8]表明近邻原子应该是向内弛豫. Probert等人^[5]总结了有关 V_1 的计算后发现, 向外弛豫的错误结果是在计算中使用较小的基组造成的.

利用DFT, SW, EDIP和T3方法所得到的 V_1 的

形成能见表 1. 从其中可以看出本文的 DFT 结果 3.69 eV 仅比实验结果^[2]和 DFT/LDA 结果^[7] 3.6 eV 大 0.09 eV. Schultz^[8] 利用 LDA 方法在含有 250 个原子的模型中对 V_1 的形成能进行了计算. 其结果 3.58 eV 比本文的结果低 0.11 eV. 最近, Wright^[3] 利用 DFT/GGA 方法在含有 216,512 和 1000 个原子的模型中进行了一系列的计算, 得到了 V_1 在无限大晶体中的形成能为 3.605 eV. 这一结果与本章结果相差 0.085 eV. 从以上分析可以看出, 本文的 DFT 结果与实验值及以前的第一性原理结果都比较接近. 在 V_1 的经验势函数计算中, SW 对应的值为 3.52 eV. 虽然该值比之前的 SW 计算结果 (2.82 eV)^[10] 结果大, 但是本文的计算值与实验值 3.6 eV^[2] 更接近. 利用 EDIP 和 T3 所得到的形成能分别为 4.1 eV 和 4.5 eV, 它们相对于以前的结果 3.22 eV 和 3.7 eV^[9] 分别大了 0.78 eV 和 0.8 eV.

通过表 1 中 DFT 和经验势函数结果的比较可以发现, 经验势函数无法用于 V_1 点群的计算. 这表明短程有效的经验势函数不能体现 Si 原子的固有量子效应, 如 JT 变形. 在三种经验势函数中, 虽然它们在描述 V_1 的结构特性时都有缺点, 但是只有 SW 给出了与 DFT 结果一致的原子弛豫方向. 另一方面, 利用 SW 求出的 V_1 形成能与 DFT 结果相差为 0.17 eV, 这一数值要比 EDIP 和 T3 与 DFT 的差值小很多. 以上结果表明, 除了点群计算外, SW 要比 EDIP 和 T3 更适合于 V_1 的计算.

3.2. 双空位结果及讨论

V_2 通过在完整晶体中心移出两个相邻原子形成, 如图 4(a) 中所示. V_2 形成以后每个缺失原子周围含有三个近邻原子. 系统弛豫之前, 近邻原子间的六个距离彼此相等, 形成 D_{3d} 点群. 经过 DFT 优化后, JT 变形使得原子 2 与 3 以及原子 4 和 5 相互靠近形成了新的共价键. 在弛豫之后的稳定结构中, 近邻原子之间的六个距离 $d_{2,3} = d_{4,5} < d_{1,2} = d_{1,3} = d_{4,6} = d_{5,6}$, 形成了 large pairing (LP) 结构^[11], 如图 4(b) 中所示. 经过 JT 变形之后, 初始结构的 D_{3d} 点群变为 C_{2h} 点群. 除了 LP 结构外, Saito 和 Oshiyama^[17] 提出了 resonant bond (RB) 结构. 在 RB 结构中, $d_{2,3} = d_{4,5} > d_{1,2} = d_{1,3} = d_{4,6} = d_{5,6}$. 但是在 Wixom 和 Wright 的大尺寸模型 (1000 个原子) DFT 计算中发现 LP 结构要比 RB 结构更稳定^[14]. 这一结论得到了其他第一性原理结果^[15, 16] 及实验结

果^[12]的支持. 在 LP 结构中近邻原子之间的间距相对于理想晶体的变化见表 2. 从表中可以看出, 本文的 DFT/GGA 的结果 15.4% (4) 和 29.1% (2) 与另外两个第一性原理结果 (LP 结构) 13.8% (4), 29.03% (2)^[13] 和 12.2% (4), 25.8% (2)^[14] 基本上是一致的. 数值之间的差别可能是由于他们在计算中使用了比本文更大的晶格常数 5.48 Å^[13] 和 5.43 Å^[14]. 在使用经验势函数弛豫的过程中, V_2 的近邻原子也是按照呼吸模型进行变形. 这意味着在 MD 计算中弛豫之后结构的点群相对于弛豫之前没有改变, 都属于 D_{3d} 点群. 从表 2 中可以看出, 在利用 SW 势函数进行弛豫的过程中, 近邻原子向内运动, 六个间距都缩短了 27.3%. 在 EDIP 和 T3 情况下近邻原子背离空位向外运动, 间距分别增长了 6.4% 和 9.2%. 与 V_1 的结果相类似, 三种经验势函数中只有 SW 中原子弛豫的方向和 DFT 的计算结果一致, EDIP 和 T3 与 DFT 的结果相反.

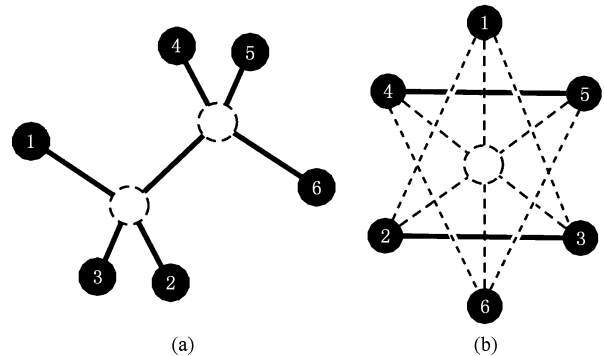


图 4 双空位弛豫前后的结构示意图 (a) 双空位弛豫前结构; (b) Jahn-Teller 变形之后结构

表 2 双空位稳定结构的形成能及结构特性. Δd (%) 表示近邻原子间距相对于理想原子间距 3.885 Å 的变化量. - 和 + 分别表示近邻原子向外和向内弛豫

方法	E_2^f /eV	Δd	点群
DFT	5.59	-15.4% (4), -29.1% (2)	C_{2h}
SW	5.14	-27.3% (6)	D_{3d}
EDIP	5.52	+6.4% (6)	D_{3d}
T3	6.0	+9.2% (6)	D_{3d}

表 2 中列出了利用 DFT, SW, EDIP 和 T3 方法所得到的 V_2 的形成能. 本文的 DFT 结果 5.59 eV 和之前的 TB 结果 5.68 eV^[41] 十分接近. Wixom 和 Wright^[14] 在晶格常数为 5.469 Å 条件下使用 DFT/GGA 方法在含有 216,512 和 1000 个原子的模型中

进行了一系列的计算,推出了 V_2 在无限大晶体中的形成能为 5.363 eV. 这一结果与本文结果相比差 0.227 eV. 但是, Wright^[3] 在另一篇文章中指出,如果他在计算中采用更大的晶格常数(与本文的晶格常数 5.494 Å 相同),那么所得出的 V_2 的形成能会更小,即与本文结果更加接近. 从表 2 中可以看出,由 EDIP 求出的 V_2 的形成能和 DFT 的结果几乎完全一致,两者仅差 0.07 eV. 另外,SW 和 T3 的计算结果与 DFT 分别相差 0.45 eV 和 0.41 eV. 虽然这一误差相对于 EDIP 结果要差,但是考虑到经验势函数的精度,它们也是可以接受的.

通过表 2 中 DFT 和经验势函数结果的比较后可以发现,经验势函数也无法应用于 V_2 点群的计算. 在三种经验势函数中,只有 SW 给出了与 DFT 结果一致的原子弛豫方向,而且它所给出的近邻原子间距的变化和 DFT 的平均值 20% 也很接近. 对于 EDIP 和 T3,它们的弛豫方向与 DFT 结果相反,空位的近邻原子在弛豫后间距变大. 另一方面,这三种经验势函数都可以胜任 V_2 形成能的计算. 但是考虑到 EDIP 和 T3 在 V_2 结构特性中的缺点,SW 是 V_2 计算中较好的选择(点群计算除外).

3.3. 六边形空位环结果及讨论

V_6 通过在完整晶体中心移出相连成环状的六个原子形成,如图 5(a) 中所示. V_6 形成后每个缺失原子含有两个近邻原子. 初始构型中,近邻之间的六个间距彼此相等,形成 D_{3d} 点群. DFT 弛豫后,近邻原子两两靠近,形成新的共价键,如图 5(b) 中所示. 在弛豫之后的稳定结构中,近邻原子之间的距离变化相同 $d_{1,2} = d_{3,4} = d_{5,6} = d_{7,8} = d_{9,10} = d_{11,12}$ (D_{3d} 点群). 以上弛豫过程与其他第一性原理计算^[19-21] 所得出的结论完全一致. 弛豫之后,近邻原子间距由原来的 3.885 Å 缩短为 2.808 Å. 这一结果与 Akiyama 等人^[20] 的 DFT/GGA 结果 2.86 Å (3.88 Å) 相差 0.052 Å. 此外,Staab 等人^[22] 利用 DFTB 方法也得出了与本文相近的结果 2.7 Å. 在使用 SW, EDIP 和 T3 弛豫的过程中, V_6 的近邻原子按照呼吸模型变形. 弛豫之后结构的点群没有改变,都属于 D_{3d} 点群. 其中,利用 SW 势函数弛豫中近邻原子向内运动. 因此每个缺失原子的两个近邻原子间距都缩短了 30.9%. 从表 3 中可以看出,SW 弛豫中不但原子运动方向和 DFT 结果一致,原子间距的变化值也与 DFT 结果 27.7% 相近. 但是在 EDIP 和 T3 情况

下,空位的近邻原子向着与 DFT 结果相反的方向运动,原子间距分别增长了 8.6% 和 11.4%.

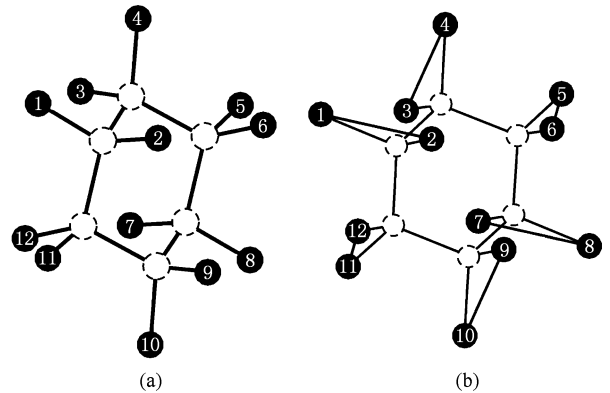


图 5 六边形空位环弛豫前后的结构示意图 (a) 六边形空位环弛豫前结构; (b) 六边形空位环弛豫后结构

表 3 六边形空位环稳定结构的形成能及结构特性. Δd (%) 表示近邻原子间距相对于理想原子间距 3.885 Å 的变化量. - 和 + 分别表示近邻原子向外和向内弛豫

方法	E_0^f/eV	Δd	点群
DFT	10.12	-27.7% (6)	D_{3d}
SW	10.80	-30.9% (6)	D_{3d}
EDIP	10.20	+8.6% (6)	D_{3d}
T3	11.60	+11.4% (6)	D_{3d}

利用 DFT, SW, EDIP 和 T3 方法所得到的 V_6 的形成能见表 3 中. 在以前的 DFTB 计算中, Staab 等人^[22] 计算出了 V_6 的形成能为 10.5 eV. 这比本文的 DFT 结果 10.12 eV 大 0.38 eV. Makhov 和 Lewis^[19] 利用 LDA 方法在 216 个原子的模型中得到了 V_6 的形成能为 9.41 eV. 为了将计算结果与 Chadi 和 Chang^[18] 的 DBC 模型的能量进行比较, 本文利用 DFT 计算了 V_6 弛豫之前的形成能. 其结果 13.9 eV 与 DBC 模型结果 14.1 eV^[18] 比较接近. 从表 3 中可以看出, 由 SW 和 EDIP 得出的 V_6 形成能与 DFT 结果比较接近, 最大差值小于 6.7%. 对于 T3 势函数, 与 DFT 结果的差值大于 14.6%. 这表明 T3 势函数不能用于 V_6 形成能的计算中.

通过表 3 中结果的对比后可以发现, SW 势函数能同时胜任于 V_6 结构特性和形成能的计算中. 对于 EDIP, 虽然它得到了比较好的形成能结果, 但是弛豫过程中近邻原子的错误运动方向限制了它在 V_6 计算中的应用. 三种经验势函数中 T3 势函数的表现最差, 它在结构特性和形成能的计算中都无法

胜任. 因此, SW 势函数是 V_6 计算中最好的选择.

4. 结 论

通过空位结构特性和形成能的对比研究可以发现, SW 弛豫中空位近邻原子间距离的变化与 DFT 结果最相近, 因此形成能结果与 DFT 结果也比较接近. 而 T3 势函数弛豫中空位周围近邻原子间距离的变化与 DFT 结果相差最大, 相应地, 它的形成能结果与第一性原理计算值相差最远. 三种经验势函数中 EDIP 比较例外, 虽然近邻原子弛豫方向与 DFT 结果相反, 但是它却可以胜任空位形成能的计算. 这可能是因为 EDIP 势函数在拟合过程中只对空位形成能进行了验证, 对结构特性却没有考虑^[9].

通过与实验及其他第一性原理结果比较后发现, 本文的 DFT 方法对空位结构特性及形成能进行了精确的描述. 在经验势函数弛豫过程中, JT 变形被呼吸变形所代替. 这可能是由于短程有效的经验

势函数是由实验或者第一性原理数据拟合得到的. 它们通常用来描述处于平衡状态下的物理现象或者结构. 而 Si 中的空位牵扯到原子间重新成键及较大的变形, 所以经验势函数在处理这类远离平衡状态的现象时存在很多缺点. 这也导致了它们在 V_1 和 V_2 点群计算中给出了错误的结果. 除此之外, EDIP 和 T3 势函数在空位弛豫过程中近邻原子运动方向与 DFT 相反. 因此, 由于经验势函数自身的限制, EDIP 和 T3 无法应用于空位结构特性的计算中.

虽然三种势函数在描述空位时都有各自的优点和缺点, 但是从对比结果可以得出 SW 相对于 EDIP 和 T3 更适合于空位的计算. 这可能是由势函数的截断半径所造成的. 短程有效的经验势函数在处理空位这一远离平衡状态的缺陷时具有一定的局限性, 但是 SW 的截断半径 (3.77 Å) 相对于 EDIP (3.12 Å) 和 T3 (3.0 Å) 要大. 这意味着 SW 相对于其他两个势函数可以处理更多的空位近邻原子, 即具有更优越的性能.

- [1] Myronov M, Shiraki Y 2007 *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1.* **46** 721
- [2] Dannefaer S, Mascher P, Kerr D 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2195
- [3] Wright A F 2006 *Phys. Rev. B* **74** 165116
- [4] El-Mellouhi F, Mousseau N, Ordejon P 2004 *Phys. Rev. B* **70** 205202
- [5] Probert M I J, Payne M C 2003 *Phys. Rev. B* **67** 075204
- [6] Puska M J, Poykko S, Pesola M, Nieminen R M 1998 *Phys. Rev. B* **58** 1318
- [7] Lento J, Nieminen R M 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 4387
- [8] Schultz P A 2006 *Phys. Rev. Lett.* **96** 246401
- [9] Justo J F, Bazant M Z, Kaxiras E, Bulatov V V, Yip S 1998 *Phys. Rev. B* **58** 2539
- [10] Balamane H, Halicioglu T, Tiller W A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2250
- [11] Watkins G D, Corbett J W 1965 *Phys. Rev.* **138** A543
- [12] Nagai Y, Inoue K, Tang Z, Yonenaga I, Chiba T, Saito M, Hasegawa M 2003 *Physica B* **340-342** 518
- [13] Iwata J I, Shiraiishi K, Oshiyama A 2008 *Phys. Rev. B* **77** 115208
- [14] Wixom R R, Wright A F 2006 *Phys. Rev. B* **74** 205208
- [15] Ogut S, Chelikowsky J R 2001 *Phys. Rev. B* **64** 245206
- [16] Ogut S, Chelikowsky J R 1999 *Phys. Rev. Lett.* **83** 3852
- [17] Saito M, Oshiyama A 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 866
- [18] Chadi D J, Chang K J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 1523
- [19] Makhov D V, Lewis L J 2004 *Phys. Rev. Lett.* **92** 255504
- [20] Akiyama T, Oshiyama A 2001 *J. Phys. Soc. Jpn.* **70** 1627
- [21] Hastings J L, Estreicher S K, Fedders P A 1997 *Phys. Rev. B* **56** 10215
- [22] Staab T E M, Sieck A, Haugk M, Puska M J, Frauenheim Th, Leipner H S 2002 *Phys. Rev. B* **65** 115210
- [23] Qiao Y H, Wang S Q 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4827 (in Chinese) [乔永红、王绍青 2005 物理学报 **54** 4827]
- [24] Duesbery M S, Joos B, Michel D 1991 *Phys. Rev. B* **43** 5143
- [25] Poon T W, Yip S, Ho P S, Abraham F F 1990 *Phys. Rev. Lett.* **65** 2161
- [26] Porter L J, Yip S, Yamaguchi M, Kaburaki H, Tang M 1997 *J. Appl. Phys.* **81** 96
- [27] Godet J, Pizzagalli L, Brochard S, Beauchamp P 2003 *J. Phys.: Condens. Matter* **15** 6943
- [28] Stillinger F H, Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [29] Bazant M Z, Kaxiras E, Justo J F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8542
- [30] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [31] Sanchez-Portal D, Ordejon P, Artacho E, Soler J M 1997 *Int. J. Quantum Chem.* **65** 453
- [32] Soler J M, Artacho E, Gale J D, Garcia A, Junquera J, Ordejon P, Sanchez-Portal D 2002 *J. Phys.: Condens. Matter* **14** 2745
- [33] Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865
- [34] Troullier N, Martins J L 1991 *Phys. Rev. B* **43** 1993
- [35] Monkhorst H J, Pack J D 1976 *Phys. Rev. B* **13** 5188
- [36] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 1992 *Numerical Recipes in Fortran* (2nd ed) (Cambridge: Cambridge University)

- [37] Kittel C 1986 *Introduction to Solid State Physics* (New York: Wiley) 6541
- [38] Gunnarsson O, Jepsen O and Andersen O K 1983 *Phys. Rev. B* **27** 7144
- [39] Scheffler M, Vigneron J P, Bachelet G B 1985 *Phys. Rev. B* **31**
- [40] Wang C Z, Chan C T, Ho K M 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 189
- [41] Song E G, Kim E, Lee Y H, Hwang Y G 1993 *Phys. Rev. B* **48** 1486

Comparative study of the first-principles and empirical potential simulation of vacancies in silicon*

Wang Chao-Ying^{1)†} Wang Zhen-Qing¹⁾ Meng Qing-Yuan²⁾

1) (Dept of Engineering Mechanics, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

2) (Dept of Astronautical Science and Mechanics, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(Received 22 July 2009; revised manuscript received 14 September 2009)

Abstract

Structural properties and formation energies of monovacancy (V_1), divacancy (V_2) and hexavacancy (V_6) in silicon have been comparatively studied with density functional theory (DFT), Stillinger-Weber (SW), EDIP and Tersoff methods. The validity and shortcomings of the three classical potentials are discussed in detail. It is found that the DFT method may provide accurate description of atomic structures and energies of vacancies. As to the empirical potentials, they cannot be used to investigate quantum mechanical effects such as Jahn-Teller distortion occurring in the DFT relaxations. Moreover, EDIP and T3 give an outward relaxation in all cases, which is contrary to the DFT and SW directions. Therefore, they are unsuitable to the structural property calculations. Based on the results calculated mainly for structure properties and formation energies, it can be concluded that SW should be the best potential to describe V_1 , V_2 and V_6 .

Keywords: vacancy, first-principle, empirical potential

PACC: 6170, 7115H, 6185

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10772062).

† E-mail: chaoyingwang@gmail.com