

硅熔化特性的分子动力学模拟 ——不同势函数的对比研究*

周耐根 胡秋发 许文祥 李克 周浪†

(南昌大学材料科学与工程学院, 南昌 330031)

(2012年12月1日收到; 2013年3月15日收到修改稿)

分别采用 Stillinger-Weber (SW) 势、修正的成熟原子嵌入模型 (MEAM) 势、 Tersoff 势和 HOEP (highly optimized empirical potential) 势来描述硅原子间相互作用, 运用分子动力学方法对比模拟研究了四种势函数的硅晶体的体熔化和表面熔化特性. 结果表明: 四种势函数均能反映出硅的热膨胀、高温熔化和熔化时吸热收缩等基本物理规律. 但综合对比发现, Tersoff 势和 MEAM 势相对更适合描述硅的熔化和凝固过程, SW 势次之, HOEP 势则不适合描述硅的熔化和凝固过程.

关键词: 硅, 势函数, 熔化, 分子动力学

PACS: 64.70.dj, 34.20.Cf, 83.10.Rs

DOI: 10.7498/aps.62.146401

1 引言

由于硅晶体在半导体行业, 特别是近年来光伏行业中的核心地位, 研究者对硅晶体熔化与生长进行了大量的实验研究, 硅晶体的生长质量也越来越高^[1]. 然而, 硅晶体中存在的各种生长缺陷^[2]仍影响着其应用效果, 实验中只能依靠宏观温度场来控制硅的熔化和结晶过程, 缺乏对其微观结构演变规律的把握, 故难以进一步提高硅晶体的质量, 尤其是定向凝固多晶硅晶体的质量. 分子动力学模拟方法可以提供硅熔化和结晶的微观结构演变的详细信息, 为这一研究提供了一个有力的研究工具.

经典分子动力学方法依靠原子间的相互作用势, 即势函数来计算原子间的受力, 从而模拟出原子的运动轨迹, 实现对材料行为模拟的目的. 势函数的选取会影响到分子动力学模拟结果的精度. 目前经典分子动力学模拟采用的是半经验势函数, 它是通过对实验结果与第一性原理计算等数据进行拟合而得到. 这种拟合仅仅能考虑到材料的某些方面的物理性能, 无法顾及实际材料的各种性质. 因此同一材料会因模拟不同的物理过程而发展出不

同的势函数的版本, 如硅的原子间势函数发展至今已有三十多个版本^[3]. 这些势函数在研究硅的晶体缺陷、表面及界面结构、团簇、液态结构、力学性能和非晶硅等方面取得了较好的结果^[3,4], 然而并没有为硅晶体熔化和生长模拟而单独发展的势函数.

目前被广泛运用的硅势函数主要: Stillinger-Weber (SW) 势、 Tersoff 势、 MEAM (modified embedded atom method) 势和 HOEP (highly optimized empirical potential) 势. 其中 SW 势^[5]是由 Stillinger 和 Weber 于 1985 年提出的一种包含二体和三体作用的半经验势, 它有很强的形成正四面体构型的倾向, 并已在描述硅的晶体、表面和缺陷结构等方面取得了较大成功, 但其描述液态硅键角分布与第一性原理计算得到的键角有微小差异^[6,7]; Tersoff 势是一种键级势, 首次报道于 1986 年, 后分别于 1988 年和 1989 年先后经过两次修改, 形成了 T1^[8], T2^[9]和 T3^[10]三个版本, 该势函数除了能较好地描述金刚石结构外, 对硅的非正四面体构型也能描述, 如团簇、晶向和液态等结构, 但该势过高估计了硅晶体的熔点^[10]; MEAM 势^[11]是在成熟的原子嵌入模型 (EAM) 的基础上, 考虑了电子云的非球形对

* 国家自然科学基金 (批准号: 51264032) 和江西省自然科学基金 (批准号: 20114BAB206037) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: lzhou@ncu.edu.cn

称,由 Baskes 等^[12]对 EAM 势进行了角度因子修正发展而来,除了较好地描述金刚石结构外,还能描述体心立方及面心立方等结构,不足之处是仅考虑了第一近邻原子间的相互作用,而未考虑到第二近邻原子间的作用,对硅的点缺陷和表面弛豫等方面的描述略差^[13];HOEP 势^[14]是将电子云密度及多体势都考虑在内的一种高度优化势,2000 年由 Lenosky 等^[15]提出,并在硅的表面重构方面得到很好的验证.对硅晶体熔化和生长方面,四种势函数表现如何,未见相关报道.本文运用分子动力学方法,分别选择上述四种硅的典型势函数来对比模拟硅晶体的熔化行为,熔化与晶体生长是一个互逆的过程,借此期望能在势函数选择上为硅晶体熔化和晶体生长的分子动力学模拟提供参考.

2 模型与方法

2.1 势函数介绍

本文 Tersoff 势选择 T3 版本. SW 势、Tersoff 势、MEAM 势和 HOEP 势的具体函数表达式和参数值分别参见文献 [5, 10, 11, 14], 这里不再赘述.

2.2 晶体熔化的分子动力学模型^[16]

本文构建了一个长方体模型来模拟硅的熔化过程,体系大小为: $20a \times 12a \times 12a$ (a 为晶格常数),共有 23040 个硅原子,如图 1 所示. X, Y 和 Z 轴分别对应 [100], [010] 和 [001] 晶向,采用 Verlet 算法求解体系运动方程,体系温度运用 Nose-Hoover 进行控制,时间步长设为 10^{-3} ps. 体熔化与表面熔化在设置上有所区别:体熔化时体系三个方向均运用周期性边界条件,运行的是等温等压系综 (NPT) 模拟;表面熔化时体系在 Y 和 Z 轴方向采取周期边界条件,而在 X 方向上施加自由边界条件,以模拟自由表面,运行的是正则系综 (NVT) 模拟.

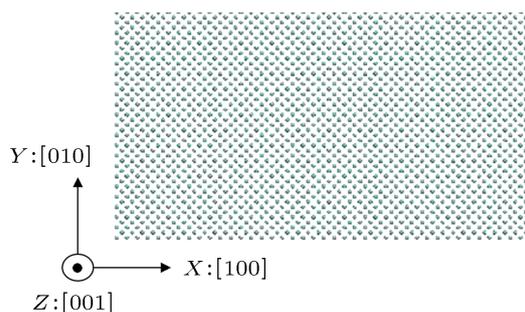


图 1 硅晶体熔化模拟的初始构型图

2.3 结构分析方法

2.3.1 Lindemann 指数^[17]

Lindemann 指数是一个表征材料热致失稳的参数.它对体系的失稳很敏感,常用来确定体系的熔点.单个原子的 Lindemann 指数 (q_i) 被定义为

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle_T - \langle r_{ij} \rangle_T^2}}{\langle r_{ij} \rangle_T}, \quad (1)$$

其中, N 为总原子数, r_{ij} 为原子 i 和原子 j 之间的距离, $\langle r_{ij} \rangle$ 为原子 i, j 距离对时间的期望值.整个系统的平均 Lindemann 指数 (q) 为

$$q = \frac{1}{N} \sum_i q_i. \quad (2)$$

当材料的结构遭到破坏或热致失稳时, q 会立即迅速增大;当材料为固体时, Lindemann 指数的标准值为 $q \approx 0.15$, 但实际上 q 存在一定范围区间且为 0.05—0.20 区间, q 值大小与材料种类、势函数及晶体结构都有关^[17].

2.3.2 结构有序参数^[18]

结构有序参数是判断结构无序化程度的物理量,其表达式如下:

$$S(\mathbf{K}) = \frac{1}{N} \left| \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j) \right|, \quad (3)$$

其中 N 为总原子数, \mathbf{K} 为晶格倒格矢量, \mathbf{r}_j 为原子的位置矢量;而对于二维的面结构有序参数, N_0 是面内原子总数, \mathbf{K}_0 晶体的面内倒格矢量.对于理想晶体结构的有序参数为 1, 而随着温度升高原子热振动加剧, 结构有序参数降低, 当转变成液体后, 结构有序参数接近于零.

2.3.3 缺陷原子数^[19,20]

缺陷原子数 N_{def} 是通过测量体系内缺陷原子数目来度量体系结构是否有序的一个参数.判断某原子是否是缺陷原子, 是通过计算近邻原子数来实现的.我们定义 r_{def} 为当前温度下晶体第一近邻和第二近邻的距离平均值, 若以该原子为圆心, 以 r_{def} 为半径画球, 球内原子数如果不等于完整晶体的第一近邻数, 那么该原子为缺陷原子.液态内的原子可判定为缺陷原子, 而晶体内的原子基本上不属于缺陷原子.缺陷原子数目随时间变化关系表征了体系的熔化进程. (4) 式给出了模拟体系熔化速率关系式:

$$v(T) = \frac{d_0}{N_0} \frac{\partial N_{\text{def}}(t, T)}{\partial t}, \quad (4)$$

式中 d_0 为原子层间距离, N_0 为每层原子数目, t 是时间, T 是温度.

3 结果与分析

3.1 体熔化

体熔化是一个理想的均匀介质的熔化过程. 此时体系没有界面、表面及其他晶格缺陷的诱导作用, 熔化是晶格弹性失稳或自发热缺陷引发的整体有序、无序转变, 对应的转变温度被称为体熔点 [21,22]. 本文对硅的体熔化模拟是从 1200 K 温度开始, 每 50 K 一个测温点逐渐升高至观测到体系熔化. 每一测温点均统计出体系的体积相对变化 (V/V_0 , 其中参考体积 V_0 为体系在 0 K 下的体积)、原子平均能量、Lindemann 指数和结构有序参数, 结果分别示于图 2 和图 4 中. 由图 2 可看出: 四种势函数描述的硅晶体相对体积和原子平均能量都是先随温度升高而呈线性增大, 达到某一临界温度时, 体积骤降, 原子平均能量骤升, 然后两者又继续保持线性增大. 体积和原子平均能量随温度线性增大的过程反映了硅晶体的受热膨胀以及体系对应的内能的升高过程, 由体积与温度的关系线可以计算出 SW 势、MEAM 势、Tersoff 势、HOEP 势四种势函数描述的硅晶体在 1200 K 温度下的热膨胀系数分别为: 2.36×10^{-6} , 13.46×10^{-6} , 4.20×10^{-6} 和 $1.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, 而实验相关的文献表明硅晶体在 1200 K 温度下的热膨胀系数为 $4.55 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [23], 说明在描述晶体热膨胀方面 Tersoff 势更好, SW 势次之, 而 MEAM 势和 HOEP 势偏离实际值. 体积骤降和原子平均能量骤升, 对应于体熔化的晶格弹性失稳过程, 同时说明了硅晶体的体熔化是一个吸热收缩的过程, 这与实验中的结果是一致的 [24]. 由原子能量变化可计算出 SW 势、MEAM 势、Tersoff 势和 HOEP 势四种势函数描述的硅晶体的熔化潜热分别为: 33.38, 41.42, 46.16 和 25.04 kJ/mol, 其中 MEAM 势和 Tersoff 势均与实验值 50.70 kJ/mol [25] 相近, HOEP 势和 SW 势偏小.

应该指出: 图 2(a) 显示 HOEP 势在 1200 K 温度时的相对体积小于 1, 有悖于材料的热胀冷缩物理规律. 为此, 我们进一步模拟考察了 1200 K 以下各势函数描述的硅晶体的热膨胀性质, 结果示于图 3. 可以看到, HOEP 势的确存在这一缺陷: 其热膨

胀系数为负值; 而其余三个势函数描述的硅晶体则呈现正常的热膨胀现象. 文献 [26] 中也包含了对 SW 势和 Tersoff 势的热膨胀行为的模拟计算结果, 对比发现其与本文的结果 (图 3) 完全一致. 这使我们进一步确认本计算模拟的可靠性和 HOEP 势存在上述缺陷的事实. 至于为什么 HOEP 势描述的硅晶体在低于 1200 K 温度时会出现这种异常的热膨胀行为, 有待于进一步研究.

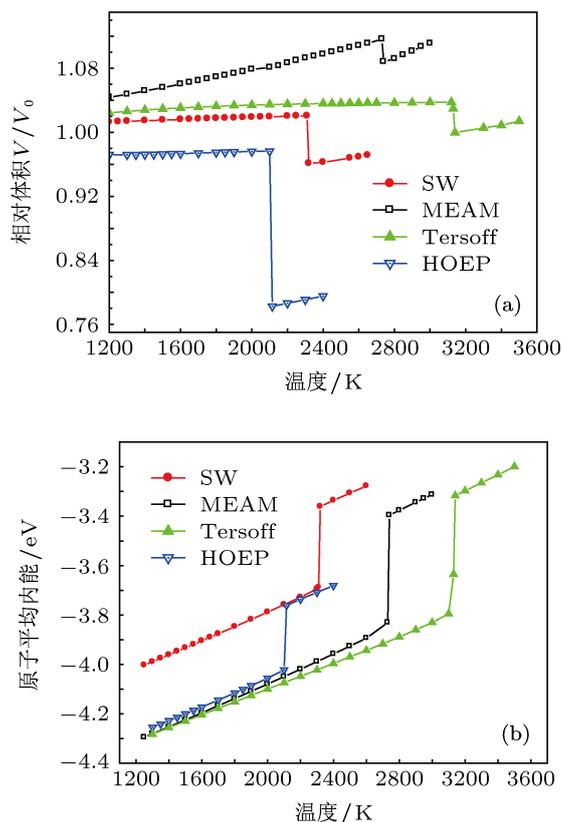


图 2 四种势函数描述的硅晶体的体积相对变化 V/V_0 (a) 和原子平均能量 (b) 随温度的变化

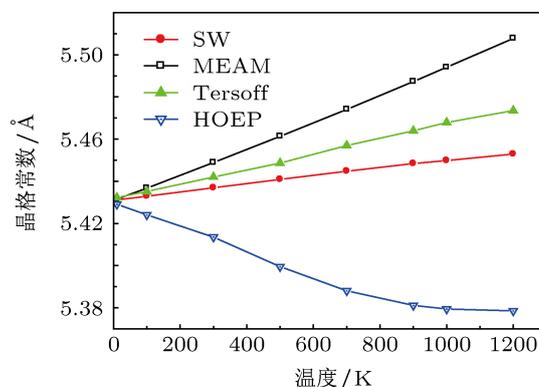


图 3 四种势函数描述的硅晶体的晶格常数与温度的关系

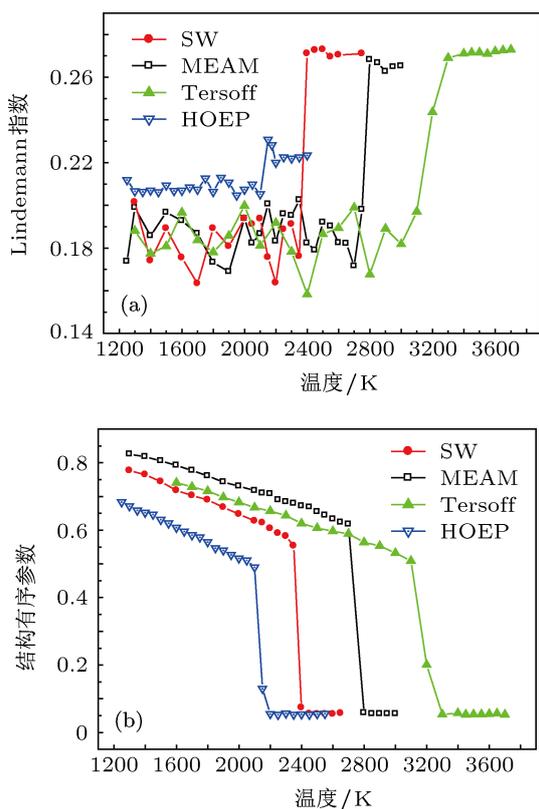


图4 四种势函数描述的硅晶体的Lindemann指数(a)和结构有序参数(b)随温度的变化

图4进一步从微观结构的角度反映了硅晶体的体熔化与温度的关系. 由图4(a)可看出, 低温时硅晶体的Lindemann指数在0.16—0.20范围内波动, 经某一临界温度后, 四种势函数的Lindemann指数均有一个显著的增大, 其中HOEP势增幅较小, 至0.22—0.23, 其余则增至0.26—0.28. 图4(b)可看出, 结构有序参数随温度升高, 先是逐渐下降, 反映了硅晶体随温度升高后微观结构趋于紊乱. 经某一临界温度后, 结构有序参数迅速下降, 说明硅晶体结构被打破, 体系发生熔化. 对比图2和图4发现: 四种势函数的相对体积变化 V/V_0 、原子平均能量、Lindemann指数、结构有序参数在随温度变化而改变的过程中均有一个突变过程, 同一势函数下各参数的突变温度一致, 即SW势、MEAM势、Tersoff势和HOEP势的突变温度分别为2320, 2740, 3140和2115 K. 而由上述的分析可知, 这个突变温度即是硅晶体的体熔点温度, 它们由高至低的顺序为Tersoff势>MEAM势>SW势>HOEP势.

3.2 表面熔化

实际熔化过程中, 初始液相一般形成于表面、界面和位错等缺陷处, 然后逐渐向固体内部扩

展^[27,28]. 这其中表面常处于支配地位^[29], 本文的表面熔化模拟中仅引入表面这一缺陷, 而忽略其他晶体缺陷的影响, 来反映实际熔化过程, 得到的表面熔点近似为热力学熔点^[19]. 图5为1800 K温度下SW势描述的硅表面熔化模拟至100 ps时的原子结构图. 从图中可清楚地看出体系两端存在固-液界面, 对整个熔化过程的分析可以观察到此固-液界面由表面逐渐向固体内扩展, 直到体系完全熔化. 其他势函数下的模拟也都能看到相似的固-液界面扩展过程, 所不同的是, 不同势函数描述的体系中固-液界面扩展速率不一样.

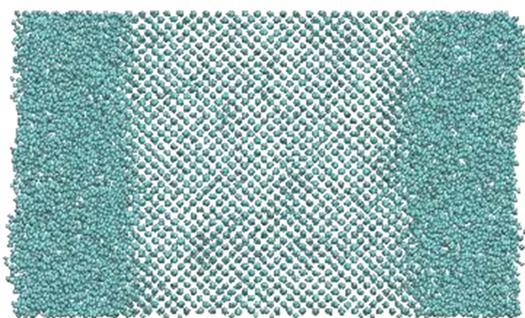


图5 SW势描述的硅在1800 K温度下表面熔化模拟至100 ps时的原子结构图

为了更准确地描述不同时刻的固-液界面位置, 本文引入了缺陷原子数来表征液态原子数. 图6示出了不同势函数描述的体系在各自对应的温度范围内的缺陷原子数随时间的演变. 由图6可以看出, 除了不同势函数描述时熔化所对应的温度范围不同外, 每个势函数描述的硅体系中缺陷原子数均是随时间呈线性增大趋势; 且温度越高, 线性的斜率越大. 图中每个体系的初始缺陷原子数不为零, 是因为表层原子的近邻数少于晶体内部的近邻数, 而被判为缺陷原子数. 另外, 图中高温线到后面呈水平线段, 这是因为此时整个体系已全部熔化, 不再有缺陷原子(液态原子)的增加. 水平线段对应的缺陷原子数除Tersoff势外均在21000以上, 而Tersoff势仅为17000左右. 我们观察了体系的原子结构图, 确认体系已全部熔化, 缺陷原子数较其他势函数少, 应该是Tersoff势描述的液态硅并不是完全无序, 仍有部分原子保留了与固态相近的正四面体局域结构, 而被程序判为固态原子. 这与文献[4]中表明的熔态硅会部分保留着维持其晶态金刚石结构的正四面体共价键的说法一致, 说明Tersoff势在描述硅的液态结构上较其他三种势函数更为准确.

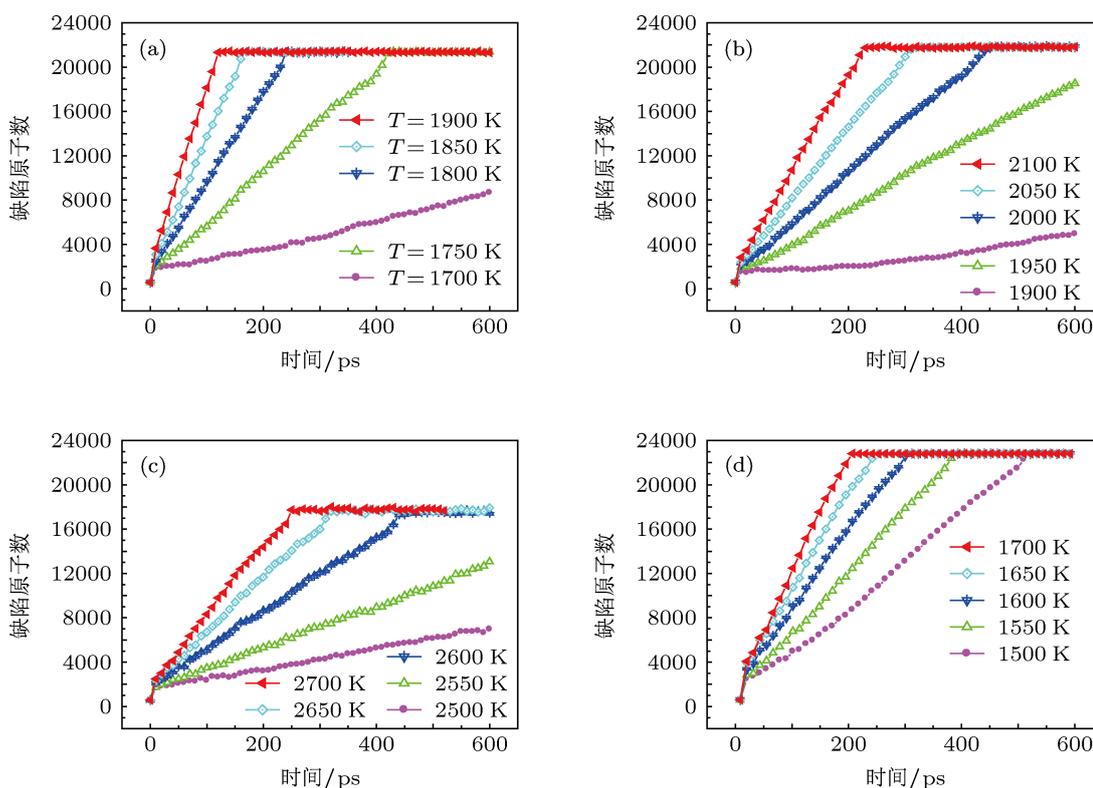


图6 不同温度下四种势函数描述的硅体系的缺陷原子数随时间的变化 (a) SW 势; (b) MEAM 势; (c) Tersoff 势; (d) HOEP 势

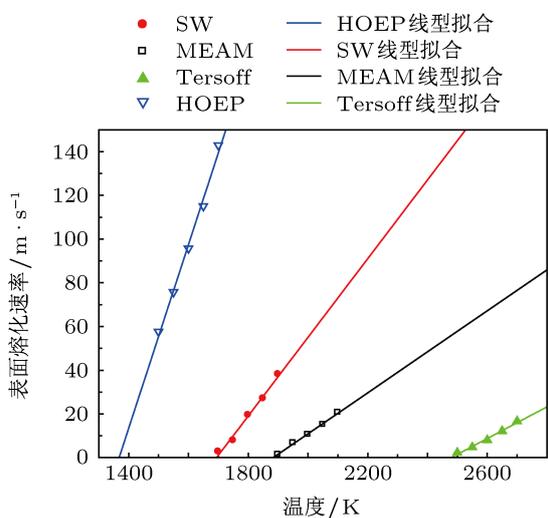


图7 四种势函数描述的硅晶体的表面熔化速率与温度的关系

图6中缺陷原子数随时间的增长速率可按(4)式计算,得到体系的熔化速率.图7示出了四种势函数描述下的硅晶体在不同温度下表面熔化时的熔化速率.由图可知,四种势函数描述的硅晶体表面熔化速率与温度的关系基本上呈线性关系,只是相同熔化速率时对应的温度范围不一样:温度由高到低依次为 Tersoff 势、MEAM 势、SW 势和

HOEP 势.将表面熔化速率与温度的关系进行线性拟合,并把拟合线向低温方向外推至熔化速率为零,即固-液界面处于平衡状态,此时对应的温度即可近似认为是热力学熔点.从图中可以看出四种势函数 SW 势、MEAM 势、Tersoff 势和 HOEP 势描述下的硅晶体的热力学熔点分别为 1694, 1885, 2480 和 1368 K.文献[30]报道的硅晶体熔点的实验值为 1687 K.由此可以看出 SW 势和 MEAM 势的热力学熔点与实验值相近,但 Tersoff 势的热力学熔点偏高,而 HOEP 势又明显偏低.文献[31]报道的硅晶体在 3300 K 时熔化速率不大于 190 m/s,由图中拟合线向高温方向外推可以得到 3300 K 温度下 SW 势、MEAM 势、Tersoff 势和 HOEP 势的熔化速率分别为 289.01, 132.79, 59.51 和 811.07 m/s. MEAM 势和 Tersoff 势与实验值规律一致,而 SW 势和 HOEP 势却明显高于实验值.

4 讨论与结论

由上述的体熔化和表面熔化模拟可知,四种势函数描述的硅晶体均能反映出热膨胀、高温熔化、熔化时吸热收缩等基本规律.但不同势函数描述的硅晶体在具体的熔化特性上有所不同,表1综合了

上述熔化过程中所测的相关参数,并列出了文献中的实验参考值,以便于比较.

由表 1 可以看出,四种势函数描述的硅晶体熔化参数均未能全面与实验值一致.但相比之下,MEAM 势仅热膨胀系数偏高, Tersoff 势仅熔点偏高,其他参数与实验值都很接近,相对更适合描述硅晶体的熔化和生长过程. SW 势的熔点在四种势函数中最接近实验值,但其表面熔化速率却比实验值明显偏大,在热膨胀和熔化潜热方面也较 MEAM 势和 Tersoff 势要差. HOEP 势对应的熔点比实验值低很多,表面熔化速率又比实验值高很多,其他几个参数也均与实验值有较大差距,因而该势函数并不适合描述硅的熔化和生长过程.综上所述,在本

文的四种势函数中, Tersoff 势和 MEAM 势相对更适合描述硅的熔化和凝固过程, SW 势次之, HOEP 势则不适合描述硅的熔化和凝固过程.

表 1 四种势函数描述的硅晶体的熔化参数的模拟值和文献中的实验参考值

势函数	SW	MEAM	Tersoff	HOEP	实验值
体熔点/K	2320	2740	3140	2115	—
热力学熔点/K	1694	1885	2480	1368	1687 ^[30]
热膨胀系数/ 10^{-6} K^{-1}	2.36	13.46	4.20	1.78	4.55 ^[23]
熔化潜热/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	33.38	41.42	46.16	25.04	50.70 ^[25]
3300 K 表面熔化速率/ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	289.01	132.79	59.51	811.07	≤ 190 ^[31]

- [1] Scheel H J, Fukuda T, Wiley J 2003 *Crystal Growth Technol* (Chichester: John Wiley & Sons) p3
- [2] Wang Q, Chen Z, Pu S D, Yang Q C 1996 *Semicond. Optoelec.* **17** 224 (in Chinese) [王旗, 陈振, 浦树德, 杨晴初 1996 半导体光电 **17** 224]
- [3] Balamane H, Halicioglu T, Tiller W A 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2250
- [4] Zhou Z Y, Wang T B, Cheng Z N 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 2228 (in Chinese) [周正有, 王铁兵, 程兆年 1999 物理学报 **48** 2228]
- [5] Stillinger F H, Weber T A 1985 *Phys. Rev. B* **31** 5262
- [6] Stich I, Car R, Parrinello M 1991 *Phys. Rev. B* **44** 11092
- [7] Wang C Z, Chan C T, Ho K M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 12227
- [8] Tersoff J 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 632
- [9] Tersoff J 1988 *Phys. Rev. B* **38** 9902
- [10] Tersoff J 1989 *Phys. Rev. B* **39** 5566
- [11] Baskes M I, Nelson J S, Wright A F 1989 *Phys. Rev. B* **40** 6085
- [12] Baskes M I 1992 *Phys. Rev. B* **46** 2727
- [13] Lee B J 2007 *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **31** 95
- [14] Lenosky T J, Sadigh B, Alonso E, Bulatov V V, de la Rubia T D, Kim J, Voter A F, Kress J D 2000 *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **8** 825
- [15] Chuang F C, Ciobanu C V, Predescu C, Wang C Z, Ho K M 2005 *Surf. Sci.* **578** 183
- [16] Zhou N G, Hong T, Zhou L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 028101 (in Chinese) [周耐根, 洪涛, 周浪 2012 物理学报 **61** 028101]
- [17] Yaoqi Z, Karplus M, Ball K D, Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116**
- [18] Nguyen T, Ho P S, Kwok T, Nitta C, Yip S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **57** 1919
- [19] Lutsko J F, Wolf D, Phillpot S R, Yip S 1989 *Phys. Rev. B* **40** 2841
- [20] Wang H L, Wang X X, Liang H Y 2005 *Acta Metall. Sin.* **41** 568 (in Chinese) [王海龙, 王秀喜, 梁海弋 2005 金属学报 **41** 568]
- [21] Oxtoby D W 1990 *Nature* **347** 725
- [22] Jakse N, Pasturel A 2005 *J. Chem. Phys.* **123** 244512
- [23] Wang J H, Fan K G, Liu Z F, Sun J P, Zhang J G, Wang Z 2007 *J. Appl. Opt.* **28** 645 (in Chinese) [王建华, 范开果, 刘志锋, 孙建平, 王金涛, 王哲 2007 应用光学 **28** 645]
- [24] Huang X M 1997 *Physics* **26** 37 (in Chinese) [黄新明 1997 物理 **26** 37]
- [25] Bazant M Z, Kaxiras E, Justo J F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 8542
- [26] Howell P C 2012 *J. Chem. Phys.* **137** 224111
- [27] Liu Z J, Cheng X L, Zhang H, Cai L C 2004 *Chin. Phys.* **13** 384
- [28] Wolf D, Okamoto P, Yip S, Lutsko J, Kluge M 1990 *J. Mater. Res.* **5** 286
- [29] He A M, Qin C S, Shao J L, Wang F 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2667 (in Chinese) [何安民, 秦承森, 邵建立, 王裴 2009 物理学报 **58** 2667]
- [30] Dinsdale A T 1991 *Comput. Coupl. Phase Diagram Thermochem.* **15** 317
- [31] Tsao J Y, Aziz M J, Thompson M O, Peercy P S 1986 *Phys. Rev. Lett.* **56** 2712

A comparative study of different potentials for molecular dynamics simulations of melting process of silicon*

Zhou Nai-Gen Hu Qiu-Fa Xu Wen-Xiang Li Ke Zhou Lang[†]

(School of Materials Science and Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China)

(Received 1 December 2012; revised manuscript received 15 March 2013)

Abstract

Molecular dynamic simulations of bulk melting and surface melting of Si are carried out. The atomic interactions in Si are calculated by stillinger-weber (SW), modified embedded-atom method (MEAM), Tersoff and highly optimized empirical potential (HOEP) potentials respectively. The results show that the four potentials could exhibit the fundamental laws of Si, such as thermal expansion, melting at high temperature, endothermic and volume shrinkage in melting process. However, the detailed analyses demonstrate that the Tersoff and MEAM potentials are best to describe the melting and crystal growth of Si, SW potential is the next. The HOEP potential is even unsuitable for describing the melting and crystal growth of Si.

Keywords: silicon, potential function, melting, molecular dynamic

PACS: 64.70.dj, 34.20.Cf, 83.10.Rs

DOI: 10.7498/aps.62.146401

* Project supported by National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51264032) and the Natural Science Foundation of Jiangxi Province, China (Grant No. 20114BAB206037).

[†] Corresponding author. E-mail: lzhou@ncu.edu.cn