

基于第一性原理计算的 C、Si、Ge 的原子间相互作用势及晶格动力学*

刘 英¹ 陈难先^{1,2}

(1 北京科技大学应用物理研究所, 北京 100083)

(2 清华大学物理系, 北京 100084)

摘要: 运用第一原理赝势技术, 计算了金刚石结构晶体 C、Si、Ge 的结合能曲线以及总能随晶格畸变的变化。根据陈氏三维晶格反演得到了 C-C、Si-Si、Ge-Ge 的原子间相互作用对势; 根据弹性系数的计算结果, 确定了原子间相互作用的 MSW(modified Stillinger-Weber)三体势参数; 晶格动力学的计算结果和实验结果能够较好地符合。给出了一种基于第一性原理的计算、无参数调节地确定原子间相互作用势的技术路线, 同时也给出了一种无参数调节地计算金刚石结构晶体晶格动力学的方法。

关键词: 陈氏三维晶格反演; 原子间相互作用势; 晶格动力学

PACC: 0290; 7280C; 7115H; 6320

中图分类号: O733⁺.1

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2002)12-1275-06

1 引言

近年来, 对于半导体材料的表面重构、吸附、外延生长和界面匹配的研究^[1~6], 日益受到重视。许多研究人员提出了各种各样的原子间相互作用势模型^[7,8], 并将其应用于材料的缺陷、表面界面结构、力学特性、温度特性的理论研究中。

1990 年, 数论中的 Möbius 反演公式创造性地应用到了一些物理反问题的求解^[9,10], 这一思想导致了一系列物理问题的求解, 如比热反演问题^[11]、晶格反演问题^[12]、天体物理中的反问题^[13]等。修正的 Möbius 反演公式在晶格反演中的应用, 给出了一条从第一性原理结合能曲线, 得到 sc、bcc、fcc、L1₂、B₂、DO₃ 等结构原子间的相互作用对势的途径^[14,15], 并成功地应用到晶格振动声子谱计算、Fe₃Al 的场离子显微镜成像分析^[16]、有序无序 Ni₃Al 振动熵的计算^[17]、Ni₃Al 和 Fe₃Al 中第三类原子的择优替位分析^[14]等。

本文将陈氏三维晶格反演应用于金刚石结构晶

体的原子间相互作用对势的研究, 并采用 MSW 三体势^[18,19]作为原子间相互作用对势的修正, 计算了 C、Si、Ge 的晶格动力学。这里, 给出了一条基于第一性原理计算、无参数调节地计算金刚石结构材料原子间相互作用和晶格动力学的研究路线。

2 材料结合能的正则守恒赝势技术计算

基于 GGA (generalized gradient approximation) 密度泛函理论^[20,21], 使用第一原理正则守恒赝势(norm-conserving potential)^[22], 晶体波函数由平面波展开, 平面波动能的截断分别为 C: 670eV、Si: 340eV、Ge: 340eV。自洽的迭代过程中, 使用 Monkhorst-Pack 方法^[23]在简约布里渊区产生适当的 k 点以满足自洽迭代的精度要求, 自洽迭代的收敛判据为 2×10^{-6} eV/atom。计算了金刚石结构 C、Si、Ge 的总能随晶格常数的变化和它们的总能随晶格畸变的变化(图 2)。由于基于 GGA 的结合能的赝势计算与实验的结果存在着较大的误差, 在计算中,

* 国家重点基础研究发展规划资助项目(项目编号: G2000067101)

刘 英 男, 1965 年出生, 副教授, 目前从事材料的虚拟设计研究。

2002-01-25 收到, 2002-05-28 定稿

©2002 中国电子学会

通过平移总能曲线以适应结合能的实验值得到结合能曲线, 计算结果见图 1。

根据图 1 和图 2 的计算结果, 计算了 C、Si、Ge 的晶格常数、体模量和弹性系数, 结果列于表 1。

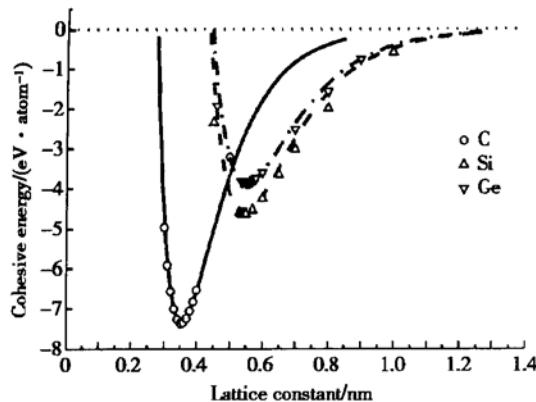


图 1 第一原理赝势技术计算的晶体结合能随晶格常数的变化

Fig. 1 Cohesive energy vs lattice constants by first principle pseudopotential technique

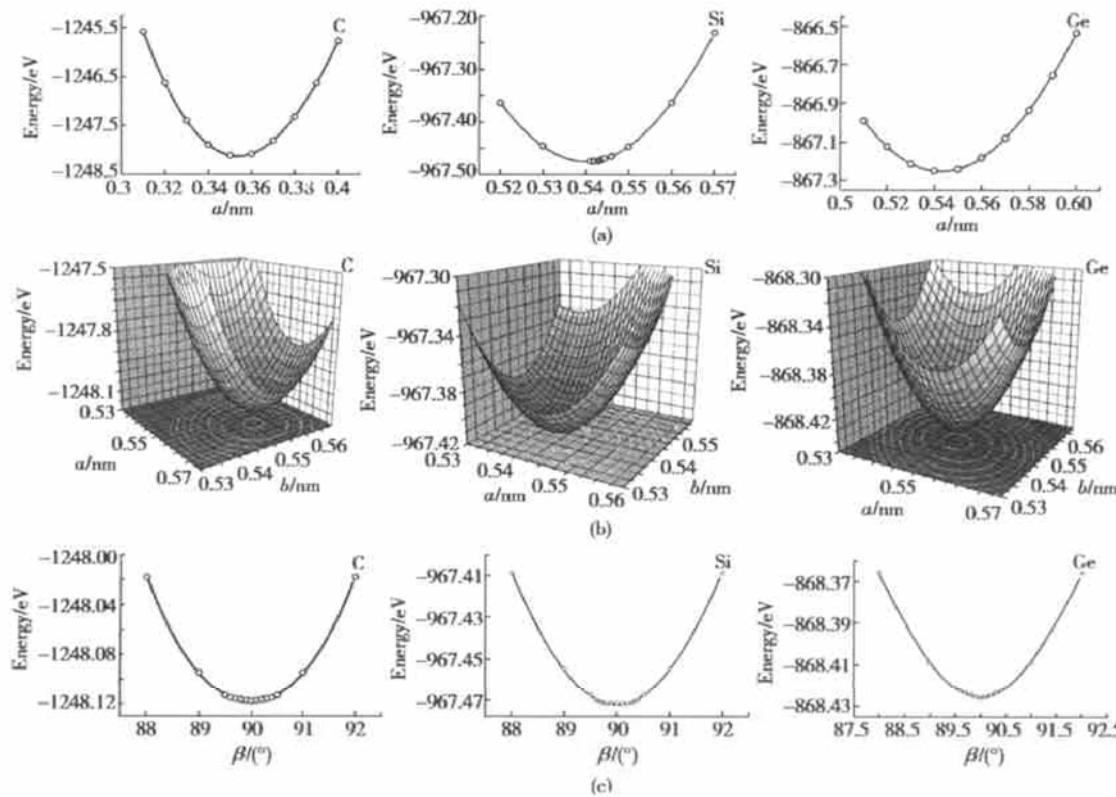


图 2 第一原理赝势技术计算的晶体总能随晶格畸变的变化 (a) $b = c = a_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (b) $c = a_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (c) $a = b = c = a_0, \alpha = \gamma = 90^\circ$

Fig. 2 Dependence of total energy on lattice distortion calculated by first principle pseudopotential technique
(a) $b = c = a_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (b) $c = a_0, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$; (c) $a = b = c = a_0, \alpha = \gamma = 90^\circ$

表 1 C、Si、Ge 的结构和力学特性的计算结果

Table 1 Calculating results of structure and dynamics characteristic of C, Si and Ge

		C			
		ab initio	实验	对势	三体势修正
晶格常数/nm		0.3537	0.3567	0.3537	0.3537
结合能/(eV · atom⁻¹)		-	7.37	7.38	7.38
体模量/(10¹¹ N · m⁻²)		4.298	4.43	4.55	4.55
弹性系数	c_{11}	11.2	10.8	-1.48	11.2
	c_{12}	1.67	1.25	7.57	1.21
	c_{44}	5.25	5.77	-12.2	5.92
		Si			
		ab initio	实验	对势	三体势修正
晶格常数/nm		0.5444	0.5430	0.5444	0.5444
结合能/(eV · atom⁻¹)		-	4.63	4.632	4.632
体模量/(10¹¹ N · m⁻²)		1.055	0.988	1.078	1.078
弹性系数	c_{11}	1.69	1.65	0.07	1.69
	c_{12}	0.53	0.64	1.58	0.77
	c_{44}	1.08	0.79	-1.90	0.56
		Ge			
		ab initio	实验	对势	三体势修正
晶格常数/nm		0.5515	0.5658	0.5515	0.5515
结合能/(eV · atom⁻¹)		-	3.85	3.85	3.85
体模量/(10¹¹ N · m⁻²)		0.852	0.772	0.87	0.87
弹性系数	c_{11}	1.37	1.29	0.07	1.37
	c_{12}	0.51	0.48	1.27	0.62
	c_{44}	1.12	0.67	-1.51	0.46

3 陈氏三维晶格反演

从第一原理结合能曲线,运用陈氏三维晶格反演,可以严格地推导出原子间相互作用对势^[4]。陈氏晶格反演的理论要点如下:

对于同种原子构成的晶体,设从第一原理计算出的晶体结合能函数 $U(x)$ 为

$$U(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r_0(n) \Phi(b_0(n)x) \quad (1)$$

式中 x 为原子间最近邻距离; $r_0(n)$ 为第 n 阶近邻的配位数; $b_0(n)$ 是以最近邻距离为单位的第 n 级近邻到参考原子的距离; $\Phi(x)$ 为原子间相互作用对势函数。为了理论上处理方便,通过 $\{b_0(n)\}$ 的自乘得到 $\{b(n)\}$, $\{b(n)\}$ 可认为构成乘法半群,这里多出的虚格点相应的虚配位数均为零。有

$$U(x) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} r(n) \Phi(b(n)x) \quad (2)$$

这里

$$r(n) = \begin{cases} r_0(b_0^{-1}[b(n)]), & b(n) \in \{b_0(n)\} \\ 0, & b(n) \notin \{b_0(n)\} \end{cases} \quad (3)$$

由此可反演出的原子间相互作用势普遍公式

$$\Phi(x) = 2 \sum_{n=1}^{\infty} I(n) U(b(n)x) \quad (4)$$

式中 $I(n)$ 可通过下式求出

$$\sum_{b(d) \mid b(n)} I(d) r\left[b^{-1}\left[\frac{b(n)}{b(d)}\right]\right] = \delta_{n1} \quad (5)$$

这里求和号下 $b(d) \mid b(n)$ 表示对所有这样的 $b(d)$ 求和,即 $b(d) \in \{b(n)\}$,且可以在 $\{b(n)\}$ 中找到一个 $\{b(k)\}$,使得 $b(d)b(k)=b(n)$ 。

基于 C、Si、Ge 的结合能随晶格常数变化的计算结果,利用陈氏三维晶格反演,计算了 C-C、Si-Si、Ge-Ge 的原子间相互作用对势。计算结果表明,用 Morse 势形式

$$\Phi_p = D_0(e^{-2\alpha(r-R_0)} - 2e^{-\alpha(r-R_0)}) \quad (6)$$

表述原子间相互对势是一个很好的选择。这里, r 为原子间相互作用距离; D_0 , α , R_0 为势参数。计算结果如图 3 所示。

4 原子间相互作用的三体势

以上对势作用下的金刚石结构不是稳定的结构。表 1 的计算结果表明,仅仅对势作用下弹性系数的计算结果(表 1 中的黑体部分)不满足 Born 的立

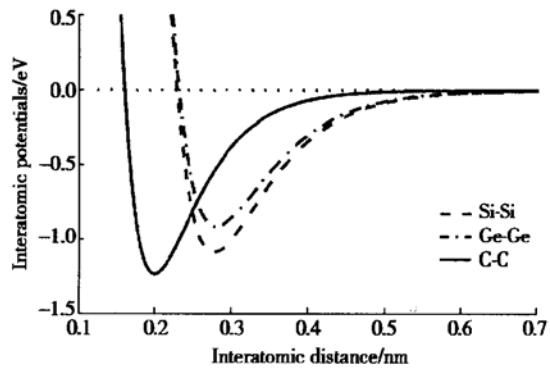


图 3 C-C, Si-Si, Ge-Ge 的原子间相互作用势能曲线

Fig. 3 Calculated interatomic pair potentials of C-Si-Si and Ge-Ge

方晶体的结构稳定条件^[24],即一切不等于零的弹性系数为正值,且 $c_{11}-c_{12}>0$ 。对势作用下,经微扰后的金刚石结构晶体能量最小化时,其结构将“塌缩”。因此,选用一种适宜的三体势形式与对势联合,共同描述金刚石结构晶体的原子间相互作用是十分必要的。我们采用了 MSW 三体势形式^[18]:

$$\Phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \begin{cases} \lambda_i \exp \left[\frac{\gamma_i}{(r_{ij} - r_i^c)} + \frac{\gamma_i}{(r_{ik} - r_i^c)} \right] \\ \times (\cos \theta_{jik} - \cos \theta_{jik}^c)^2, \\ r_{ij} < r_i^c \text{ and } r_{ik} < r_i^c \\ 0, \quad \text{otherwise} \end{cases} \quad (7)$$

这里 $\Phi(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik})$ 是 j, i, k 三个近邻原子的相互作用对 i 原子能量的贡献; θ_{jik} 是 r_{ij} 和 r_{ik} 之间的夹角; r_i^c 的大小介于第一近邻和第二近邻原子距离之间。MSW 广泛地应用于金刚石和闪锌矿结构材料的表面、界面、缺陷、力学特性以及熔化等物理现象和过程的研究^[18, 19]。取 $\theta_{jik}^c = \arccos(-1/3)$ 。从 MSW 的数学形式可以看出,它将强烈地维持中心原子与两个近邻原子之间的夹角稳定在 109.47° ,从而有助于保持金刚石结构的稳定性。显然,对于金刚石结构晶体,MSW 三体势对结合能的贡献为 0,当原子偏离格点位置或有偏离格点位置的趋向时,MSW 三体势的效应才会表现出来。

通过以下的方案确定原子间相互作用三体势参数。

(1) 利用第一性原理计算的金刚石结构晶体的畸变能曲线/曲面(图 2),确定晶体的弹性系数:

$$c_{11} = \frac{\partial^2 u}{\partial s_1^2} = a_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial a^2}$$

$$\begin{aligned} c_{12} &= \frac{\partial^2 u}{\partial s_1 \partial s_2} = a_0^2 \frac{\partial^2 u}{\partial a \partial b} \\ c_{44} &= \frac{\partial^2 u}{\partial s_4^2} \end{aligned} \quad (8)$$

式中 u 是单位体积内的结合能; a_0 是平衡晶格常数; a, b, c 晶胞的三个基矢; s_1, s_2, s_4 是应变张量.

(2) 根据晶体的弹性系数和已经计算出的原子相互作用对势参数, 确定原子间相互作用三体势 MSW 的参数. 由于系统的结合能 $U = U_{\text{pair}} + U_{\text{three-body}}$, 因此, 弹性系数可以表示成

$$c_{ij} = \frac{\partial^2 u}{\partial s_i \partial s_j} = c_{ij, \text{pair}} + c_{ij, \text{three-body}} \quad (9)$$

通过对 $c_{ij, \text{three-body}}$ 最小二乘法拟合, 确定 MSW 三体势参数. 计算结果见表 2.

表 2 C、Si、Ge 的 MSW 三体势参数 表中参数的含义同(7)式

Table 2 Three-body potential of C, Si and Ge

元素 势参数	C	Si	Ge
λ_i/eV	580. 5230	430. 2412	378. 5429
γ_i/nm	0. 20103	0. 34385	0. 30221
r_i^c/nm	0. 25027	0. 38505	0. 36865
θ_{ik}	109. 47°	109. 47°	109. 47°

5 金刚石材料的声子谱

许多人对金刚石结构材料声子谱进行了研究^[25~34], 他们通过非弹性中子衍射测量了这些材料的声子谱并调节力常数拟合实验数据, 一个好的拟合需要考虑到 6 个近邻的原子相互作用力常数, 这给力常数的数值带来了很大的不确定性.

应用获得的原子间相互作用势参数, 采用 Born-von Karman 模型^[35, 36], 我们计算了 C、Si、Ge 的声子谱, 计算结果如图 4 所示.

6 分析和讨论

从表 1 的计算结果可以看出, 这种方法获得的原子间相互作用对势, 能够很好地反映材料的晶格常数、结合能和体模量, 其计算误差主要来源于反演结合能曲线获得原子间对势的过程中, 求和在有限远距离处截断而引入的误差以及第一原理计算结果的误差. 表 1 的黑体部分表明, 仅仅采用对势描述金刚石结构晶体原子间相互作用是一个很差的选择, 三体以上的描述是不可缺少的因素. 我们采用的

MSW 这种简单的三体势形式, 较好地解决了晶体的结构稳定性问题.

从图 4 的结果可以看出, 采用这种原子间相互作用势计算的声子谱与中子衍射实验测定的结果能够较好地符合. 图中, 计算结果和实验数据的偏差主要来源于以下的因素: (1) 晶体中原子间相互作用

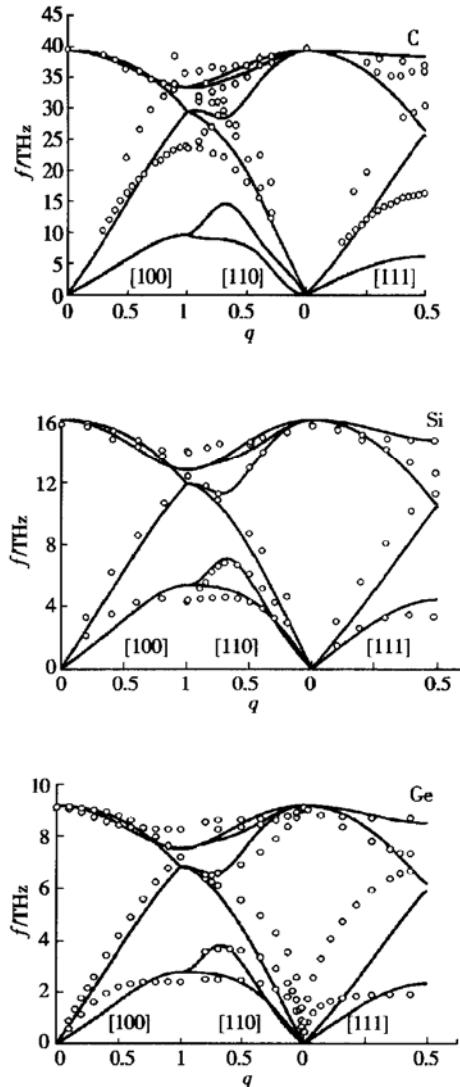


图 4 金刚石结构 C、Si、Ge 的声子谱计算结果(线)和实验测定的结果(圆圈)的比较 实验结果来源于文献[26, 33, 34]

Fig. 4 Comparison of calculated phonon spectra (line) of C, Si and Ge with the experimental data (circle) in Refs. [26, 33, 34]

是一个复杂的效应, 严格讨论这一问题应采用量子理论, 等效的原子间相互作用势的表述并不能准确地反映材料中真实的原子间相互作用效果; (2) 另一个很重要的因素是, 原子间相互作用势并不能准

确地反映长程相互作用的效果^[37]. 在我们的计算中, 尽管对势作用的力程达到了 C: 1.07 nm、Si: 1.64 nm、Ge: 1.66 nm, 但晶格振动是一个动态的过程, 在振动过程中, 原子间的偶极和四极相互作用会表现出来, 这些效应没有反映在我们的相互作用势中.

7 结论

本文将陈氏三维晶格反演方法应用于金刚石结构晶体, 给出了一种基于第一性原理计算确定金刚石结构晶体原子间相互作用势的方案. 这一方案避免了经验的方法带来的势形式和参数的不确定性, 为进一步计算它们的结构和力学特性提供了一定的基础. 计算结果表明, 这种方法获得的原子间相互作用势能够较好地反映材料的结构、弹性模量和晶格动力学特性.

参考文献

- [1] Wan Mingfang, Wei Xiwen, Li Jianjun, et al. Study on fractal characteristics of surface morphology of nano-crystalline silicon film. Chinese Journal of Semiconductors, 1995, 16: 917 (in Chinese) [万明芳, 魏希文, 李建军, 等. 纳米硅薄膜表面形貌分形特性的 STM 研究. 半导体学报, 1995, 16: 917]
- [2] Chen Kaimao, Sun Wenhong, Wu Ke, et al. Interface electron states of solid C₇₀/Si heterojunctions. Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 333 (in Chinese) [陈开茅, 孙文红, 吴克, 等. 固体 C₇₀/Si 异质结的界面电子态. 半导体学报, 2000, 21: 333]
- [3] Zhai Guangjie, Yang Jianshu, Cue Nelson, et al. Surface structures of silicon nitride thin films on Si(111). Chinese Journal of Semiconductors, 2000, 21: 346 (in Chinese) [翟光杰, 杨建树, 陈显邦, 等. 生长于 Si(111) 上的氮化硅薄膜表面结构. 半导体学报, 2000, 21: 346]
- [4] Xu Shihong, Xu Pengshou, Liu Xianming, et al. Study of interaction of Cs/InP(110) interface. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15: 820 (in Chinese) [徐世红, 徐彭寿, 刘先明, 等. Cs/InP(110) 界面相互作用性质的研究. 半导体学报, 1994, 15: 820]
- [5] Hu Xiaoming, Lin Zhangda. LEED study of phase transitions on silicon surface caused by hydrogen ion bombardments. Chinese Journal of Semiconductors, 1996, 17: 335 (in Chinese) [胡晓明, 林彰达. 用低能电子衍射研究氢离子轰击硅表面所产生的相变. 半导体学报, 1996, 17: 335]
- [6] Yan Chunhui, Zheng Haiqun, Fan Tiwen, et al. MBE growth and interface misfit investigation of GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs on GaAs substrates. Chinese Journal of Semiconductors, 1994, 15: 665 [阎春辉, 郑海群, 范缇文, 等. 分子束外延 GaAs_{1-x}Sb_x/GaAs 及界面失配研究. 半导体学报, 1994, 15: 665]
- [7] Balamane H, Halicioglu T, Tiller W A. Comparative study of silicon empirical interatomic potentials. Phys Rev, 1992, B46: 2250
- [8] Erkoc S. Empirical many-body potential energy functions used in computer simulations of condensed matter properties. Phys Rept, 1997, 278: 79
- [9] Chen N X. Modified Möbius inverse formula and its applications in physics. Phys Rev Lett, 1990, 64: 1193
- [10] Maddox J. Möbius and problems of inversion. Nature, 1990, 344: 377
- [11] Chen N X, Rong E Q. Unified solution of the inverse capacity problem. Phys Rev, 1998, E57: 1
- [12] Chen N X, Chen Z D, Wei Y C. Multidimensional inverse lattice problem and uniformly sampled arithmetic Fourier transform. Phys Rev, 1997, E55: R5
- [13] Xie T L, Goldsmith P F, Zhou W M. A new method for analyzing IRAS data to determine the dust temperature distribution. The Astrophysical Journal, 1991, 371: L81
- [14] Xiong Jiajiong. Materials design. Tianjin: Tianjin University Press, 2000 [熊家炯. 材料设计. 天津: 天津大学出版社, 2000]
- [15] Zhang W Q, Xie Q, Ge X J, et al. Interatomic potentials between distinct atoms from first-principles calculation and lattice-inversion method. J Appl Phys, 1997, 82: 578
- [16] Chen N X, Ge X J, Zhang W Q, et al. Atomistic analysis of the field-ion microscopy image of Fe₃Al. Phys Rev, 1998, B57: 14203
- [17] Liu S J, Duan S Q, Ma B K. First-principles calculation of vibrational entropy for Fe-Al compounds. Phys Rev, 1998, B58: 9705
- [18] Feuston B P, Garofalini S H. Empirical three-body potential for vitreous silica. J Chem Phys, 1988, 89: 5818
- [19] Feuston B P, Garofalini S H. Oligomerization in silica sols. J Phys Chem, 1990, 94: 5351
- [20] Perdew J P, Chevary J A, Vosko S H, et al. Atoms, molecules, solids, and surfaces: applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. Phys Rev, 1992, B46: 6671
- [21] White J A, Bird D M. Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in Car-Parrinello total-energy calculations. Phys Rev, 1994, B50: 4954
- [22] Lin J S, Qteish A, Payne M C, et al. Optimized and transferable nonlocal separable ab initio pseudopotentials. Phys Rev, 1993, B47: 4174
- [23] Monkhorst H J, Pack J D. Special points for Brillouin-zone integrations. Phys Rev, 1976, B13: 5188
- [24] Feng Duan, et al. Metal physics, Vol. 1, structure and defects. Beijing: Science Press, 1987 [冯端, 等著. 金属物理学, 第一卷, 结构与缺陷. 北京: 科学出版社, 1987]

- [25] Price D L, Rowe J M, Nicklow R M. Lattice dynamics of grey tin and indium antimonide. *Phys Rev*, 1971, B3: 1268
- [26] Nilsson G, Nelin G. Phonon dispersion relations in Ge at 80K. *Phys Rev*, 1971, B3: 364
- [27] Brockhouse B N, Dasannacharya B A. Temperature effects of lattice vibrations in germanium. *Solid State Commun*, 1963, 1: 205
- [28] Zdetsis A D, Wang C S. Lattice dynamics of Ge and Si using the Born-von Karman model. *Phys Rev*, 1979, B19: 2999
- [29] Al-Derzi A R, Johnston R L, Murrell J N, et al. Potential energy functions for atomic solids III. Fitting phonon frequencies and elastic constants of diamond structures. *Molecular Physics*, 1991, 73: 265
- [30] Pandey B P, Dayal B. Lattice dynamics of silicon and diamond. *J Phys*, 1973, C6: 2943
- [31] Tubino R, Piseri L, Zerbi G. Lattice dynamics and spectroscopic properties by a valance force potential of diamondlike crystals -C, Si, Ge and Sn. *J Chem Phys*, 1972, 56: 1022
- [32] Yin M T, Cohen M L. Microscopic theory of the phase transformation and lattice dynamics of silicon. *Phys Rev Lett*, 1980, 45: 1004
- [33] Nilsson G, Nelin G. Study of the homology between Si and Ge by thermal-neutron spectrometry. *Phys Rev*, 1972, B6: 3777
- [34] Solin S A, Ramdas A K. Raman spectrum of diamond. *Phys Rev*, 1970, B1: 1687
- [35] Callaway J. Quantum theory of the solid state. New York: Academic, 1976
- [36] Born M, Huang K. Dynamical theory of crystal lattices. Oxford: Clarendon, 1954
- [37] Harrison W A. Electronic structure and the properties of solid: the physics of the chemical bond. San Francisco: Freeman, 1980

***Ab Initio* Interatomic Potentials and Lattice Dynamics of C, Si and Ge^{*}**

Liu Ying¹ and Chen Nanxian^{1,2}

(1 Institute of Applied Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

(2 Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Based on the first principle pseudopotential technique, the cohesive energies as the functions of the lattice distortion for C, Si and Ge are calculated. With the Chen's lattice inversion theorem, the interatomic pair potential components Φ_{C-C} , Φ_{Si-Si} and Φ_{Ge-Ge} are acquired; then the modified Stillinger-Weber three-body potential components are determined by the *ab initio* calculations of elastic constants. The calculations of the lattice dynamics for C, Si and Ge are in well agreement with the experiments according to the calculated interatomic potentials. A new approach to obtain the interatomic potentials is proposed, and the lattice dynamics for the materials with diamond structure is investigated based on *ab initio* calculations without disposable parameters.

Key words: the Chen's lattice inversion method; interatomic potentials; lattice dynamics

PACC: 0290; 7280C; 7115H; 6320

Article ID: 0253-4177(2002)12-1275-06

* Project supported by State Major Development Program for Basic Research of China(No. G2000067101)

Liu Ying male, was born in 1965, associated professor. He now mainly works on the material modeling and design.

Received 25 January 2002, revised manuscript received 28 May 2002

©2002 The Chinese Institute of Electronics