



装备科技译著出版基金

材料缺陷的先进计算 ——电子结构方法

Advanced Calculations for Defects in Materials
Electronic Structure Methods

【瑞士】 A. Alkauskas

【德】 P. Deák J. Neugebauer

【瑞士】 A. Pasquarello

【美】 C. G. Van de Walle

编

谌祺 郭瑞强 张黎楠 夏卫生

译

WILEY



国防工业出版社

National Defense Industry Press



装备科技译著出版基金

材料缺陷的先进计算

——电子结构方法

Advanced Calculations for Defects in Materials
Electronic Structure Methods

[瑞士] A. Alkauskas [德] P. Deák [德] Neugebauer 编
[瑞士] A. Pasquarello [美] C. G. Van de Walle

谌 祺 郭瑞强 张黎楠 夏卫生 译

国防工业出版社

·北京·

著作权合同登记 图字：军-2012-141 号

图书在版编目 (CIP) 数据

材料缺陷的先进计算：电子结构方法/ (瑞士) 阿尔卡斯卡等编； 谌祺等译.

—北京：国防工业出版社，2015.6

书名原文：Advanced calculations for defects in materials: electronic structure methods

ISBN 978-7-118-09880-8

I. ①材… II. ①阿… ②谌… III. ①材料—结构缺陷—计算方法
IV. ①TB303

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2015) 第 091209 号

Advanced Calculations for Defects in Materials by A. Alkauskas, P. Deák, J. Neugebauer, Alfredo Pasquarello and Chris G. Van de Walle

ISBN 978-3-527-41024-8

©2011 Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany

All rights reserved. This translation published under John Wiley & Sons. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the original copyrights holder.

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

本书简体中文版由 John Wiley & Sons, Inc. 授权国防工业出版社独家出版。版权所有，侵权必究。

※

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

国防工业出版社印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×1000 1/16 插页 4 印张 19½ 字数 382 千字

2015 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—2000 册 定价 88.00 元

(本书如有印装错误，我社负责调换)

国防书店：(010) 88540777

发行邮购：(010) 88540776

发行传真：(010) 88540755

发行业务：(010) 88540717

译者序

材料中的缺陷和杂质对材料的电学和光学性能有着至关重要的影响。电子能带结构是材料最基本的性质之一，对材料的实际应用具有深刻的影响。过去几十年中，半导体、绝缘体以及金属中点缺陷与杂质的第一性原理研究已成为材料研究的一个重要组成部分。如何对电子能带结构进行准确的理论描述，一直以来都是第一性原理理论方法中最具挑战性的问题之一。随着计算机科学和技术的飞速发展，计算机模拟作为现代材料科学研究的主要方法之一，在材料研究中的地位日益突出，越来越多的成果表明它是建立材料结构与性能之间内在联系的有效方式。选择合适的电子结构是缺陷计算研究中最关键的环节，国外科学研究者做了很多开创性的工作，国内在此领域的研究也是方兴未艾。近年来相关的科技文献增多，大多数文献都是以学术期刊或会议论文集的形式出版，缺乏对最新研究成果的系统性、综合性书籍，因此深感在该领域内需要一本缺陷计算理论和应用的参考书。本书原著是目前世界上这一领域内容全面、体系完整、实用性强的著作之一。书中综述了目前针对缺陷的电子结构的第一性原理方法，如密度泛函理论和格林函数多体理论等多种理论的基本原理和实际应用，并选择了行业内受人尊敬的科学家作为章节的作者，从专业角度为读者提供了未来发展的观点，以便读者可以进一步把握该研究领域的发展现状和趋势。

鉴于以上原因，我们对此书进行了翻译。本书的译者都是从事该领域的专业人士，熟知领域过去的发展和目前的进展，也具有扎实的理论基础和丰富的实践经验。我们衷心地希望此书的译本能够为国内从事此领域研究的学生、教师以及科技工作者提供有益的参考。

本书译者有谌祺（第5、6、7、9、10、12、13、15、18、19章），郭瑞强（第3、8、11、14、16、17章），张黎楠（第1、2、4章）。谌祺、郭瑞强和夏卫生对全书进行了译校。由于本书涉及数学、物理、材料、化学以及计算机科学等多门基础学科，理论性和专业性很强，在翻译的过程中给译者也带来了一些困难。由于译者本身专业知识的局限，因此译文中难免有不少瑕疵和遗憾，敬请读者不吝批评和赐教，指出不足之处，以利于我们日后改正。一些研究生对本书中有关章节的翻译也提供了宝贵的建议，借此机会对他们致以衷心的感谢。

谌祺

2015年4月于华中科技大学

目 录

| | |
|-----------------------------------|----|
| 第 1 章 固体缺陷与杂质电子结构方法的研究进展 | 1 |
| 1.1 引言 | 1 |
| 1.2 形式和计算方法 | 3 |
| 1.3 有关 DFT-LDA/GGA 带隙的问题和相关的解决方案 | 5 |
| 1.4 总结 | 11 |
| 致谢 | 11 |
| 参考文献 | 12 |
| 第 2 章 量子蒙特卡罗方法对于固体点缺陷计算的准确性 | 14 |
| 2.1 引言 | 14 |
| 2.2 量子蒙特卡罗法 | 15 |
| 2.3 以往 DMC 缺陷计算回顾 | 19 |
| 2.4 结果 | 20 |
| 2.5 结论 | 23 |
| 致谢 | 23 |
| 参考文献 | 23 |
| 第 3 章 多体微扰理论下界面和缺陷的电子性质: 近期的发展和应用 | 26 |
| 3.1 引言 | 26 |
| 3.2 多体微扰理论 | 27 |
| 3.3 GW 的实际执行以及最近的发展 | 29 |
| 3.4 对界面能带偏移的准粒子修正 | 38 |
| 3.5 缺陷 QP 修正 | 42 |
| 3.6 结论和前景 | 45 |
| 致谢 | 45 |
| 参考文献 | 45 |
| 第 4 章 最优极化基下 GW 计算的加速 | 49 |
| 4.1 引言 | 49 |
| 4.2 GW 近似 | 50 |

| | | |
|--------------|-------------------------------------|------------|
| 4.3 | 方法：最佳极化基 | 52 |
| 4.4 | 实施和验证 | 55 |
| 4.5 | 实例： $a\text{-Si}_3\text{N}_4$ 中的点缺陷 | 58 |
| 4.6 | 结论 | 62 |
| | 致谢 | 62 |
| | 参考文献 | 62 |
| 第 5 章 | 屏蔽交换密度泛函下半导体能带结构和缺陷的计算 | 64 |
| 5.1 | 引言 | 64 |
| 5.2 | 屏蔽杂化函数 | 65 |
| 5.3 | 体带结构和缺陷 | 66 |
| 5.4 | 总结 | 77 |
| | 致谢 | 77 |
| | 参考文献 | 77 |
| 第 6 章 | 固体的 HSE 屏蔽杂化 | 80 |
| 6.1 | 密度泛函理论基础和简介 | 80 |
| 6.2 | 带隙 | 82 |
| 6.3 | 屏蔽杂化 | 84 |
| 6.4 | 应用 | 85 |
| 6.5 | 结论 | 88 |
| | 致谢 | 89 |
| | 参考文献 | 89 |
| 第 7 章 | 杂化密度泛函理论下的缺陷能级：理论和应用 | 92 |
| 7.1 | 引言 | 92 |
| 7.2 | 计算工具箱 | 93 |
| 7.3 | 杂化泛函计算的一般结果 | 97 |
| 7.4 | 杂化泛函的经验调整参数 | 103 |
| 7.5 | 典型实例研究 | 107 |
| 7.6 | 结论 | 109 |
| | 致谢 | 110 |
| | 参考文献 | 111 |
| 第 8 章 | 准确的带隙能级以及对其他缺陷性能计算可靠性的影响 | 114 |
| 8.1 | 引言 | 114 |
| 8.2 | KS 能级的经验修正方案 | 116 |
| 8.3 | 带隙能级的位置在各种缺陷构型的相对能中的作用 | 118 |

| | | |
|---------------|--|------------|
| 8.4 | 基于矫正带隙能级位置的总能量修正 | 119 |
| 8.5 | 准确带隙能级和总能量差的屏蔽杂化泛函计算 | 121 |
| 8.6 | 总结 | 124 |
| | 致谢 | 125 |
| | 参考文献 | 125 |
| 第 9 章 | ZnO、SnO₂ 和 TiO₂ 中缺陷的 LDA+<i>U</i> 和杂化泛函计算 | 127 |
| 9.1 | 引言 | 127 |
| 9.2 | 方法 | 128 |
| 9.3 | 总结 | 133 |
| | 致谢 | 133 |
| | 参考文献 | 134 |
| 第 10 章 | 关于点缺陷计算中带隙修正的 LDA+<i>U</i> 方法的客观评价: 以 ZnO 中的氧空位为例 | 135 |
| 10.1 | 引言 | 135 |
| 10.2 | LDA+ <i>U</i> 的基本要素 | 135 |
| 10.3 | LDA+ <i>U</i> 与 GW 的能带结构比较 | 138 |
| 10.4 | 改进的 LDA+ <i>U</i> 模型 | 139 |
| 10.5 | 有限尺寸的修正 | 141 |
| 10.6 | 排序问题 | 142 |
| 10.7 | 新 LDA+ <i>U</i> 模型结果 | 143 |
| 10.8 | 与其他结果的比较 | 144 |
| 10.9 | 实验结果的讨论 | 146 |
| 10.10 | 结论 | 147 |
| | 致谢 | 147 |
| | 参考文献 | 147 |
| 第 11 章 | 运用广义 Koopmans 定理的密度泛函计算预测极化子缺陷态 | 149 |
| 11.1 | 引言 | 149 |
| 11.2 | 广义 Koopmans 条件 | 151 |
| 11.3 | 用参数化原位泛函校正 Koopmans 条件 | 153 |
| 11.4 | 在杂化泛函中的 Koopmans 行为: ZnO 中的氮受体 | 155 |
| 11.5 | 局域与离域之间的平衡 | 157 |
| 11.6 | 结论 | 160 |
| | 致谢 | 160 |
| | 参考文献 | 160 |

| | |
|--|-----|
| 第 12 章 密度泛函理论下和其他方法 SiO₂ 的计算 | 163 |
| 12.1 引言..... | 163 |
| 12.2 带隙问题..... | 164 |
| 12.3 哪个带隙? | 166 |
| 12.4 深缺陷态..... | 168 |
| 12.5 结论..... | 169 |
| 参考文献..... | 170 |
| 第 13 章 克服宽带半导体中双极掺杂困难 | 171 |
| 13.1 引言..... | 171 |
| 13.2 计算方法..... | 172 |
| 13.3 缺陷能级的对称和占据..... | 174 |
| 13.4 掺杂困难和掺杂限制规则的起因..... | 175 |
| 13.5 克服掺杂限制的方法..... | 177 |
| 13.6 总结..... | 190 |
| 致谢..... | 190 |
| 参考文献..... | 191 |
| 第 14 章 超晶胞中带电缺陷间的静电相互作用 | 193 |
| 14.1 引言..... | 193 |
| 14.2 真实材料中的静电作用..... | 195 |
| 14.3 实例..... | 200 |
| 14.4 结论..... | 204 |
| 致谢..... | 204 |
| 附录 A DFT 中静电体的能量分解..... | 204 |
| 附录 B 超晶胞计算中的校准问题..... | 205 |
| 参考文献..... | 207 |
| 第 15 章 有限温度下点缺陷的形成能量 | 208 |
| 15.1 引言..... | 208 |
| 15.2 方法论..... | 209 |
| 15.3 结果: 空位性质的电子、准谐和非谐的激发..... | 222 |
| 15.4 结论..... | 225 |
| 参考文献..... | 225 |
| 第 16 章 具有紧束缚速度的精确 Kohn-Sham DFT: 材料模拟 当前技术和未来方向 | 227 |
| 16.1 引言..... | 227 |
| 16.2 AIMPRO Kohn-Sham 内核: 研究方法及其实现..... | 227 |

| | | |
|--|------------------------|------------|
| 16.3 | 泛函 | 231 |
| 16.4 | 局域化约束下的筛选对角化 | 232 |
| 16.5 | 未来的研究方向与展望 | 237 |
| 16.6 | 结论 | 240 |
| | 致谢 | 241 |
| | 参考文献 | 241 |
| 第 17 章 半导体中浅层缺陷超精细相互作用的从头格林函数计算 | | 243 |
| 17.1 | 引言 | 243 |
| 17.2 | 从 DFT 到超精细相互作用 | 244 |
| 17.3 | 模拟缺陷结构 | 247 |
| 17.4 | 浅层缺陷: 有效质量近似 (EMA) 和超越 | 254 |
| 17.5 | 在高应变硅中的磷供体 | 261 |
| 17.6 | 含磷 SiC 的 n 型掺杂 | 264 |
| 17.7 | 结论 | 267 |
| | 致谢 | 267 |
| | 参考文献 | 267 |
| 第 18 章 半导体中点缺陷激发态光谱的含时密度泛函理论研究 | | 271 |
| 18.1 | 引言 | 271 |
| 18.2 | 方法 | 274 |
| 18.3 | 结果与讨论 | 278 |
| 18.4 | 总结 | 283 |
| | 致谢 | 283 |
| | 参考文献 | 283 |
| 第 19 章 选用何种电子结构研究缺陷问题: 评注 | | 286 |
| 19.1 | 引言: 历史观点 | 286 |
| 19.2 | 研讨会主题 | 289 |
| 19.3 | 结论 | 298 |
| | 致谢 | 300 |
| | 参考文献 | 300 |

第 1 章 固体缺陷与杂质电子结构 方法的研究进展

Chris G. Van de Walle, Anderson Janotti

1.1 引言

过去几十年中，半导体、绝缘体以及金属中点缺陷与杂质的第一性原理研究已成为材料研究的一个重要组成部分^[1-3]。点缺陷和杂质往往对材料性能具有决定性的影响。半导体掺杂就是一个主要例证：施主或受主杂质的微量添加（通常在 10^{-6} 级）可使得主体材料呈现 n 型或 p 型，使其具有电或光电器件的功能^[4, 5]。因此掺杂物的可控性也显得极为重要，这往往也决定了实验成败。低电阻传输所需的高浓度掺杂将会受到补偿效应的限制，这种补偿是在高掺杂情况下由于自发形成的点缺陷而产生的。在其他情况下会发生非故意掺杂。例如，许多氧化物表现出非故意 n 型掺杂，这种掺杂的流行通常归结于内在原因，即本征点缺陷。最近有证据表明，尽管本征点缺陷的浓度可能低于通常的假设，但杂质原子的非故意掺入也可能会导致可观测的导电性^[6]。最后但同样重要的一点是，许多材料很难进行双极掺杂，即它们可以很容易掺杂成为其中一种类型，而另一种则很难。此外，非故意 n 型掺杂氧化物（或泛指宽带隙半导体）往往不能被掺杂成 p 型。那么问题是，这是否是由于其不能回避的本征局限造成的，或是否能够通过特定的掺杂工艺成功地解决。

除了掺杂的问题之外，点缺陷的研究同样重要，因为它们参与到扩散过程，起到质量运输的调节作用，从而有助于晶体生长条件下的平衡，以及生长/退火条件下掺杂剂或其他杂质的扩散^[7-9]。此外，点缺陷的理解对于表征/抑制辐射损伤或设备老化的分析来说必不可少。

实验表征技术是可用于缺陷的表征，但在实际应用中常常受到限制^[10-12]。使用二次离子质谱法（Secondary Ion Mass Spectrometry, SIMS）可以测量杂质浓度，但某些杂质（如氢）在低浓度下难以被检测。点缺陷浓度更难测定。电子顺磁共振是一个很好的工具，它可以提供有关浓度、化学特性以及缺陷或杂质的晶格环境等详细信息，它需要专业人员投入很多精力，所以从事这个领域的人很少^[12]。其他设备，诸如霍尔测量或光致发光，可提供有关点缺陷或杂质对电子或光学性

能影响的信息，但不能依靠自身结果识别其本质或特性。鉴于所有这些原因，第一性原理计算可以精确地计算缺陷以及杂质的原子和电子结构，其有效性在这个领域产生了很大的影响。

显而易见，为保证从这些计算中获取的信息真实有用，相关结果必须尽可能地可靠和准确。密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT)^[13, 14] 是评估缺陷结构性能的一种强而有力的方法，其价值已被证实^[1] (本章以下所使用的术语“缺陷”包括本征点缺陷和杂质)。作为原子位置函数的总能量经过最小化后得到了稳定结构，并包含了宿主原子的所有弛豫状态，并且大多数函数 (包括使用仍最广泛的局域密度近似 (Local Density Approximation, LDA)，均可获得合理误差范围内的结果^[15])。然而，有关电子结构的信息是必需的，也就是指半导体或绝缘体的带隙引入的缺陷能级位置。由于在局域密度近似或广义梯度近似 (Generalized Gradient Approximation, GGA) 下的密度泛函理论严重低估了带隙，因此缺陷能级位置出现了较大的误差，并不能直接与实验结果作对比^[16-18]。反之，这会影响到用以测定缺陷浓度的缺陷形成能的计算。这种方法之所以还没有被普遍认可，是因为通常它假设形成能具有基态性质，而 DFT 应为其提供可靠的结果。然而，在带隙能级被不同数量的电子填充 (相当于缺陷的电荷态) 的情况下，当基于 N 或 $N+1$ 个电子的总能量计算来评估激发能时，形成能计算会发生相同的误差。近日，在克服这些不精确性上已取得了重大进展，这些方法将在 1.2 节进行讨论。

另一种在缺陷计算中可能出现的误差与计算的几何结构有关。通常情况下，人们希望处理的稀释限是缺陷浓度低和缺陷相互作用可忽略。格林函数计算在原则上是理想的，但实践证明它相当繁琐且难以实施。另一种方法是使用团簇，但表面效应几乎不可避免，而且量子限域效应可能使电子结构变得难懂。如今，点缺陷的计算几乎普遍使用超晶胞几何结构来进行，其中缺陷被嵌入到周期性重复的具有一定体积的材料中。这种方法对维持整体的周期性有优势，在使用依赖于快速傅里叶变换的平面波基组时更为有利，快速傅里叶变换可在倒易空间和实空间之间有效变换。超晶胞的尺寸应该足够大到使其中的缺陷与邻近超晶胞中的缺陷之间的相互作用能够最小化。对电中性缺陷来说相对容易实现，但由于库仑相互作用的长程性，带电缺陷之间的相互作用几乎不可能消除。此问题已被关注一段时间，基于马德隆型交互作用的修正也被提出过^[19]。但是人们也注意到了，在许多情况下这种修正并不可靠或者会矫正过度，从而使得结果比裸值还要不准确^[20]。最近发展了一种对静电作用进行严密处理的方法，它概述了某些近似有效性的条件，并对评估量提供了明确的表达^[21]。Freysoldt 等人在其文章中详细讨论了超晶胞尺寸收敛的有关问题。

本章的目的不是为这个庞大且不断扩张的领域提供全面的综述，而是尝试通过一些选择的例证来介绍当今缺陷计算的主要概念，并不追求能涵盖由众多研究小组在本领域做出的所有重要贡献。

1.2 形式和计算方法

表征半导体中缺陷的关键参数包括缺陷浓度和相对于宿主材料能带边缘跃迁能级的位置（或电离能）。若出现低浓度的缺陷，则其对材料性能的影响可忽略不计。只有当缺陷浓度超过一定阈值时，缺陷才会产生明显的影响。我们可以通过确定相对于宿主能带边缘缺陷跃迁能级的位置来测定缺陷对宿主电子和光学性能的影响。缺陷形成能和跃迁能级完全可以由第一性原理确定^[1]，无需依靠任何研究系统中的实验数据。

1.2.1 缺陷形成能和浓度

在稀释极限下，缺陷浓度通过玻耳兹曼表达式中的形成能 E^f 来确定：

$$c = N_{\text{sites}} \exp(-E^f / -E^f k_{\text{B}} T) \quad (1.1)$$

式中： N_{sites} 是缺陷可能占据的晶格位置的节点数目（包括等效对称的局部构型）； k_{B} 为玻耳兹曼常数； T 为温度。

注意，此表达式假设在热力学平衡的情况下。虽然缺陷也会在非平衡浓度的情况下产生，实际上大多数现有块体和外延膜的晶体生长技术都是在接近平衡条件下进行的。如果扩散势垒足够低，扩散在任何感兴趣的温度都容易发生，那么缺陷的平衡是不可避免的。此外，即使可能存在动力学阻碍，式（1.1）仍然与之相关，因为高形成能的缺陷不易形成。

缺陷形成能可表达为总能量之间的差值，并且它们可以由第一性原理得到，也就是说无需求助于实验参数。在带电缺陷的情况下，它对化学势（原子储能层）和费米能级位置的依赖性被明确考虑进去^[15]。在此以 ZnO 中电荷态 2+ 的氧空位为例。 V_{O}^{2+} 的形成能通过下式给出：

$$E^f(V_{\text{O}}^{2+}) = E_{\text{tot}}(V_{\text{O}}^{2+}) - E_{\text{tot}}(\text{ZnO}) + \mu_{\text{O}} + 2E_{\text{F}} \quad (1.2)$$

式中： $E_{\text{tot}}(V_{\text{O}}^{\text{q}})$ 是含有缺陷的超晶胞的总能量； $E_{\text{tot}}(\text{ZnO})$ 是 ZnO 具有完美晶体形式的相同超晶胞中的总能量； E_{F} 是电子发生交换的储能层能量，即费米能。

被替代的氧原子被置入到储能层中，它的能量由氧原子的化学势 μ_{O} 给出。请注意， μ_{O} 是一个变量，与之对应的概念是，ZnO 原则上可以在富氧、缺氧或在介于二者之间的任何条件下长大或退火。它的上限受制于氧分子中氧原子的能量。同样地，锌的化学势 μ_{Zn} 上限也受制于块体 Zn 中 Zn 原子的能量。 μ_{O} 和 μ_{Zn} 的总和相当于稳定条件下 ZnO 的能量。 μ_{Zn} 的上限由块体 Zn 给出，由此得出 μ_{O} 的下限，反之亦然。化学势在给定的范围内变化，这个范围根据所计算材料的形成焓确定。第一性原理通常可以很好地描述形成焓。例如，通过计算得出 ZnO 的形成焓为 -3.50 eV，这与实验值 -3.60 eV^[23] 良好吻合。

值得注意的是，原则上自由能决定缺陷浓度，它应在式 (1.1) 中考虑到振动熵的影响。这类影响通常很小，大约为几倍 k_B ，而且固体和储能层中振动贡献相互之间经常会发生显著抵消。在极少数情况下，掺杂物的振动熵对一个具有最稳定结构的缺陷或杂质有明显的影响，但它几乎从没有对整体浓度产生显著的影响。读者可参考文献[1]，其中详细讨论了如何运用第一性原理对缺陷形成能进行计算。

1.2.2 跃迁能级或电离能

半导体和绝缘体中缺陷的电荷态可以出现不同价位。对于费米能级上的每个位置，对于给定的缺陷来说，一个特定电荷态具有最低的能量。具有最低能量电荷态的费米能级位置的变化称为跃迁能级或电离能，因而跃迁能级由形成能的差值决定：

$$\epsilon(q/q') = \frac{E^f(D^q; E_F = 0) - E^f(D^{q'}; E_F = 0)}{(q' - q)} \quad (1.3)$$

式中： $E^f(D^q; E_F=0)$ 是电荷态 q 的缺陷 D 对于价带顶部 ($E_F=0$) 的费米能级的形成能 ($E_F=0$)。

这是热力学跃迁能级，即完全包含了缺陷周围原子弛豫。当费米能级低于 $\epsilon(q/q')$ 时，缺陷在电荷态 q 下是稳定的；而当费米能级高于 $\epsilon(q/q')$ 时，缺陷在电荷态 q' 下是稳定的。热力学跃迁能级不可与单粒子的 Kohn-Sham 态混为一谈，单粒子 Kohn-Sham 态是通过单电荷态的能带结构计算得来的。它们也不能与派生的光跃迁能级混淆，如发光或吸收实验。在这种情况下，末态可能不会完全弛豫，而且光跃迁能级可能会与热力学跃迁能级明显不同，正如文献[1]中的讨论。

对有助于电导率的缺陷，它必须在一种电荷态下是稳定的，这种电荷态与自由载流子的存在是一致的。例如，为了有助于 n 型半导体的电导率，在正电荷态的缺陷必须是稳定的，从正电荷态到中性电荷态的跃迁能级应该发生在接近或高于导带的底部 (Conduction-Band Minimum, CBM)。在跃迁能级从正转变为中性电荷态 (如 $\epsilon(+/0)$ 能级) 时，正如基于形成能给出的定义一样，缺陷是一个典型的位于 CBM 之上的浅施主。在这种情况下，中性电荷态下的电子位于缺陷附近，此时若与中性电荷态对应的电子能级和导带共振，那么它将被保持；相反地，电子将被转移到扩展态，但仍然可能会在类氢有效质量态时被绑定到缺陷的正核中。同样地，在跃迁能级从负电荷态转变为中性电荷态 (如 $\epsilon(-/0)$ 能级) 时，缺陷是位于接近或低于 VBM 的浅受主。若是后者，此空穴会被绑定到类氢有效质量态^[1, 25]的负核的缺陷中。

1.2.3 实验方面

式 (1.2) 中的总能量往往通过在 LDA 或半局部扩展的 GGA^[26, 27] 中执行 DFT 计算来评估。通常使用超晶胞几何模型来计算研究缺陷，也就是将缺陷放置在一

个由晶体原胞进行多倍扩展的晶胞里。该超晶胞在三维空间里周期复制。使用超晶胞具有如下优点：宿主的底层能带结构依然能恰当地描述，布里渊（Brillouin）区的积分被一组离散且相对小的特殊 k 点的总和所取代。电荷缺陷的超晶胞尺寸修正由文献[21, 22]给出。关于超晶胞尺寸的收敛，基组的平面波数量及特殊 k 点的数目应一直进行检验，以确保衍生的数量能代表独立缺陷。

计算中的原子或电子的数量受到可用的计算机能力的限制。对于典型的缺陷计算，含有 32、64、128、216 和 256 个原子的超晶胞被用于闪锌矿结构的材料，而包含 32、48、72、96 个原子的超晶胞被用于纤锌矿结构的材料。这些相当大的单元尺寸要求高效的计算方法。超软赝势（Ultrasoft Pseudopotential, USPP）^[28-30] 和投影缀加平面波（Projector-Augmented-Wave, PAW）^[31] 能够从惰性的芯电子中分离出化学活性的价电子，且已被证实是解决如此庞大系统时的理想选择。基于平面波基组的第一原理的方法已在许多代码中实现，如 Vienna Ab-initio 模拟软件包（Vienna Ab-initio Simulation Program, VASP）^[32-34]、ABINIT^[35, 36]、Quantum Espresso^[37]。

1.3 有关DFT-LDA/GGA带隙的问题和相关的解决方案

在 DFT 中，LDA 和 GGA 被半导体和绝缘体中大的带隙误差所困扰，导致所得值通常比实验值小 50%^[38-42]。当研究半导体中的缺陷时，带隙问题往往被认为不是问题，因为每一个具体的缺陷电荷态的个体计算都可以认为是一个基态计算。然而，这种概念是不正确的，正如假设 LDA 的计算可以得到 N -电子与 $(N+1)$ -电子系统之间可靠的总能量的差值，这也是不正确的^[16]。事实上，电子数的变化造成交换关联势中缺乏不连续性，这就是带隙问题的根源^[38-42]。同样地，式 (1.2) 中表示的形成能包含缺陷空缺的变化。换句话说，如果一个特定的缺陷电荷态涉及占有带隙中态，且 DFT-LDA/GGA 中的带隙是不正确的，那么缺陷态的位置和由此计算得出的总能量将遇到同样的问题^[8, 16]。专业人士经常会意识到这个问题，并防止得出可能会被这些不确定因素影响的结论。在宽带隙的半导体中带隙误差会特别地严重，那么问题当然也会恶化。例如，在 ZnO 中带隙的实验值为 3.4 eV，但通过 LDA 计算得出的带隙只有 0.8 eV。

下面介绍几种已经或正在解决这些问题的方法。

1.3.1 半芯态材料的 LDA+ U 法

许多让人感兴趣的宽带隙材料具有来自半芯态的窄带，它们在电子结构中起着重要作用^[43]。例如在 ZnO 中 Zn 3d 态的窄带大约在 8 eV 左右出现，低于价带的顶部（VBM），并且和 O 2p 态的价带的顶部发生强烈的相互作用。因此夹杂着 Zn d 态的价态（而不是将它们视为芯态）对于 ZnO 电子结构的适当描述非常重要，因

因为它将影响结构参数、能带偏移和形变势能^[44,45]。与更离域的 s 和 p 能带相比，由于其具有更高的局域化程度，DFT-LDA/GGA 不能正确地描述这些窄带的能量位置。克服此问题的一种方法就是利用轨道依赖的电势，在半芯态增加一个额外的库仑相互作用 U ，正如在 LDA+ U （或 GGA+ U ）中使用的方法^[46, 47]。

LDA+ U 中的电子被分离成局域化的电子，这样通过 Hamiltonian 模型中的哈伯德项把库仑斥力 U 考虑在内，离域或巡游电子在 LDA 中可通过常用的轨道依赖单电子电势被很好地描述。这种方法已被开发和应用在部分填充 d 能带的材料中^[46, 47]，并且最近研究表明它对完全填充 d 能带材料的电子结构的描述也已显著提高，如 GaN 和 InN、ZnO 和 CdO^[44, 45]。

参数 U 的选择是 LDA+ U 方法中的一个重要问题。它经常被当成一个拟合参数，目标是复制实验带隙或能带结构中实验观察到的 d 态的位置。没有一种方法可以被证明，因为：①LDA+ U 不能够修正 DFT-LDA 的缺陷，特别是交换关联势缺乏连续性；②半芯态的实验观察包含实验中固有的附加（最终态）效应，如光电子能谱技术。一个近似但一致且客观的方法已经被提出，在此方法中孤立原子 U 的计算被研究中的固体的光介电常数所划分（屏蔽）^[44]。大量系统实验表明，应用 LDA+ U 法可以有效降低窄 d 能带的能量，从而减少在 VBM 中与 p 态的耦合；同时，由于更强力束缚的 d 态改进的屏蔽，因此构成 CBM 的 s 态的能量增加，进而导致带隙的进一步打开。这种改进方法在 ZnO、CdO、GaN 和 In 等实例中进行了详尽的描述^[44, 45]。

可以利用由 LDA+ U 部分修正的带隙来研究缺陷。基于 LDA 的推断和 LDA+ U 的结果，可得到能够直接与实验对比的跃迁能级和形成能。这种推断方式也已应用于其他情况，它们基于两个不同的带隙值评价的缺陷性质，然后由线性外推法得到实验带隙。S. B. Zhang 等人对一些经验推断方法进行了描述^[48]，例如基于不同交换和关联势的使用，或不同的平面波截断。如果产生不同带隙的计算是物理激励的，这种推断方案最有可能成功地保证缺陷态的偏移，引发行成能的变化，进而反映出系统的物理机制。

文献[8, 17]描述了基于 LDA 和 LDA+ U 计算的推断，已被证明特别适合描述半芯 d 态材料的缺陷物理性。LDA+ U 在和半芯态能量相关的电子结构上有真正的改善，带隙的增加是这些影响的其中之一。在 LDA 和 LDA+ U 之间的缺陷诱导态的偏移反映了它们相对价带和导带的性质，因此实验能隙的推断预计能产生可靠的数据。这样的方法已得出了 ZnO、InN 和 SnO₂^[8, 49, 50] 的点缺陷的准确预测。图 1.1 (a) 显示了这一外推法得到的 ZnO 中的氧空位的结果。假设宿主态的线性组合形成一个完整基础，这种方法的成功可以归因于缺陷态原则上可以被描述为宿主态的线性组合这一事实。带隙区域的缺陷态有来自价带和导带态的共同贡献。基于带隙修正，与宿主能带边缘相关的跃迁能级的偏移反映了缺陷诱导单粒子态的价带对导带的性质。在浅施主的情况下，相关跃迁能级预计会随导带偏移，即

跃迁能级的变化几乎和带隙修正相等。对于浅受主，相对于价带的跃迁能级的位置预计将维持不变。

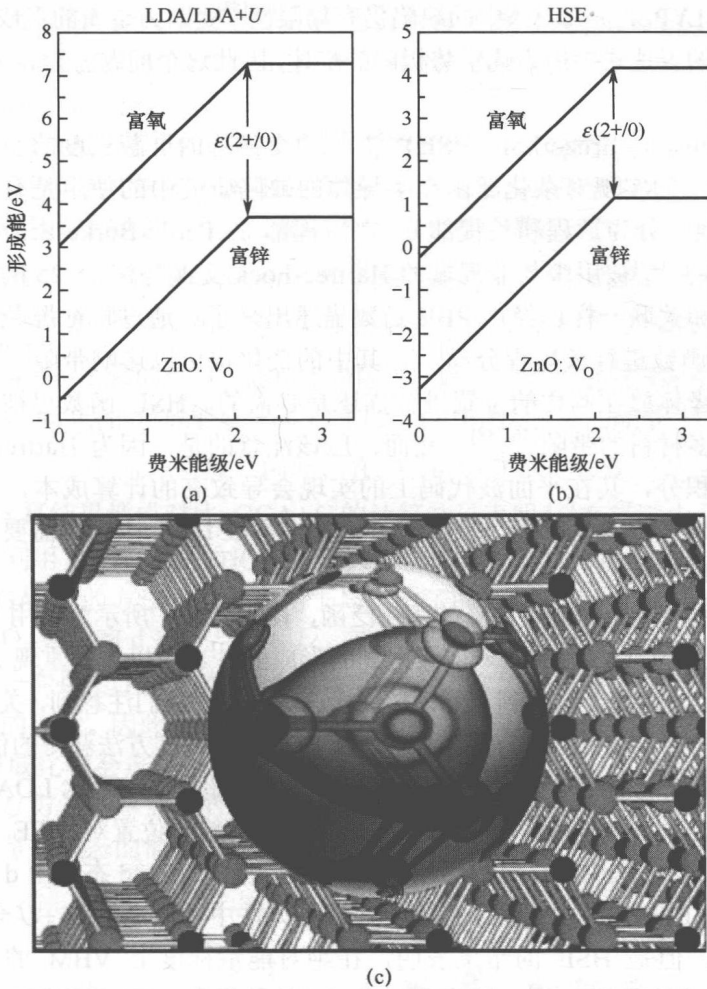


图 1.1 ZnO 中氧空位 (V_O) 的形成能作为费米能级的函数

(a) 根据 1.3.1 节中的 LDA/LDA+U 法得到的能量；(b) 根据 HSE 法得到的能量^[51]，每个图的曲线下方为 Zn 富集区，曲线上方为 O 富集区；还表示跃迁能级 $\epsilon(2+/0)$ 的位置；(c) 由两个电子占据的 V_O^0 间隙态的电荷密度，等值面对应着最高值的 10%。

1.3.2 杂化泛函

杂化泛函的使用在固体中的缺陷研究中迅速增加，而且杂化泛函已被证明在描述半导体中缺陷的电子和结构性质上是可靠的。该方法包括混合局部 (LDA) 或半局部 (GGA) 交换势和非局域 Hartree-Fock 交换势。关联势仍然是由 LDA 或 GGA 所描述。杂化泛函已成功地描述了量子化学中分子的结构特性和能量，与

Becke 型三参数交换泛函 (B3) 使用 Lee/Yang/Parr (LYP) 关联 (B3LYP) (B3) 是最普遍的选择^[52]。然而, 由于 B3LYP 在描述金属和窄带隙半导体方面的缺陷, 因而使用 B3LYP 来研究固体中的缺陷仍有局限性^[53]。因为金属的形成焓通常在缺陷-形成-能的表达式中用于化学势极限的描述, 因此这个问题就显得尤为重要(参见式 (1.2))。

Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE)^[54, 55]的交换势的屏蔽长度的引用和它在平面波代码^[56]中的实现对杂化泛函在半导体的缺陷研究中的使用是有帮助的。在 HSE 中, 交换势分为短程和长程部分。在短程部分, Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 的 GGA 交换势^[27]被用来与非局域的 Hartree-Fock 交换势按 75/25 的比例混合。长程交换势和关联一样已经由 PBE 函数描述出来了。通过特征屏蔽长度设置为 10\AA ^①的误差函数进行长短短程分离^[55], 其中的变化也可以影响带隙^[57]。这种屏蔽将金属和绝缘体放在同样的位置进行描述是必需的。HSE 函数已被证明可以准确地描述许多材料的带隙^[56, 58]。然而, 应该注意的是, 因为 Hartree-Fock 势涉及四个中心积分, 其在平面波代码上的实现会导致高的计算成本, 目前, 在具有相同电子数系统的情况下, 杂化泛函计算比标准 LDA 计算所需要的处理时间至少多一个数量级。

例如, 用于半导体缺陷计算的杂化泛函, 图 1.1 (b) 所示为使用 HSE 函数根据 ZnO 中氧空位 (V_O) 的费米能级得到的形成能^[51]。所以为了重现 ZnO 带隙的实验值, 通过设定混合参数到 37.5%来执行这些计算。我们注意到, 关于能带边缘的跃迁能级位置 $\epsilon(2+/0)$, 与图 1.1 中使用 LDA/LDA+ U 方法获得的值非常吻合。另一方面, 形成能的绝对值完全不同, HSE 的结果超过 2eV , 比 LDA/LDA+ U 的结果要低。这种差异可以归因于 ZnO 中 VBM 的绝对位置对 HSE 的影响。在 LDA/LDA+ U 的方法中, U 是只适用于 d 态, 由于 O 2pZn d 态和由 d 态提高筛选的 Zn 4s 之间的耦合效应修正了带隙。在这种方法中, 假定 LDA+ U 会导致 VBM 的位置正确。但是 HSE 的结果表明, 在绝对能量标度上 VBM 的位置受包含 Hartree-Fock 交换的影响^[59]。目前在 LDA+ U 的结果中 HSE 仍然纠正了(至少部分地) LDA 或 GGA 中自身相互作用的误差, 这一修正构成了在 ZnO 中 VBM 的 O 2p 间隙, 具有重要意义。在参考文献^[59]中发现, 相比于 PBE 的计算结果, HSE 得到的 ZnO 中的 VBM 下移了 1.7eV 。

其他使用 HSE 的例子, 包括 ZnO 中 Si 和 Ge 杂质原子的计算, 当 ZnO 中 Zn 的位置被取代时, 这些杂质原子都是浅双施主, 这样形成能相对较低^[59]。Si 可以作为 ZnO 中的本底杂质, 这些结果表明它可能产生非故意的 n 型导电性。另一个例子涉及 ZnO 的 p 型掺杂。我们长久以来认为在 O 的位置上合并 N 会导致 p 型 ZnO。但是, N 作为浅受主掺杂剂的效力从未被牢固地确立。尽管有许多报告是用

① $1\text{\AA}=0.1\text{nm}$ 。——译者注