

氧掺杂 3C-SiC 的正电子湮没寿命及符合多普勒展宽谱计算

赵逸¹⁾ 张弘骏¹⁾ 力强²⁾ 汤贤^{1)†} 成国栋^{2)‡}¹⁾ (南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001)²⁾ (南华大学计算机学院, 衡阳 421001)

(2025 年 6 月 3 日收到; 2025 年 7 月 7 日收到修改稿)

基于密度泛函理论计算了 3C-SiC 中本征空位缺陷 (V_C , V_{Si} 和 V_{Si+C}) 及氧相关缺陷 (O_C , O_{Si} , $O_C V_{Si}$ 和 $O_{Si} V_C$) 的形成能. 采用双分量密度泛函理论计算了完美 3C-SiC 超胞及各类缺陷体系的正电子湮没寿命和动量密度分布. 结果表明, 基于 meta-GGA 泛函得到的正电子湮没寿命较实验观测值偏大, 揭示了泛函选择对计算结果的重要影响. 通过分析正电子湮没寿命和动量分布发现, 正电子湮没谱技术可有效区分本征缺陷与氧掺杂缺陷, 结合电子-正电子密度分布分析, 揭示了不同电荷态缺陷体系中电子局域化与正电子俘获态的特征差异. 计算结果为正电子湮没技术鉴定氧掺杂 3C-SiC 中的缺陷提供了理论依据.

关键词: 3C-SiC, 正电子湮没寿命, 符合多普勒展宽谱, 点缺陷**PACS:** 78.70.Bj, 71.15.Mb, 71.15.-m, 74.62.Dh**DOI:** 10.7498/aps.74.20250719**CSTR:** 32037.14.aps.74.20250719

1 引言

3C-SiC 是一种立方晶系碳化硅, 拥有低密度、高强度、优良的热稳定性、高导热性以及出色的中子辐照抵抗能力, 已广泛应用于高温气冷反应堆的燃料颗粒包覆层、气冷快堆的基底材料及熔盐堆的结构材料等领域^[1-3]. 然而在 3C-SiC 的制备过程中, 氧杂质的引入难以避免, 其来源与工艺条件及材料特性紧密相关. 首先, 硅源 (如 SiH_4 和 $SiCl_4$) 和碳源 (如 CH_4 和 C_3H_8) 中常含微量氧化物或吸附氧, 在高温反应 ($>1200\text{ }^\circ\text{C}$) 中易通过分解或氧化副反应释放氧原子^[4]. 其次, 化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD) 或物理气相传输 (physical vapor transport, PVT) 工艺中, 石英反应腔 (SiO_2) 在还原性气体 (H_2) 下发生腐蚀反应,

导致气相氧掺入晶格. 此外, 环境湿度或保护气体 (Ar 和 N_2) 中残留的 H_2O/O_2 在高温下分解, 则会进一步加剧氧污染^[5]. 氧原子倾向于占据 SiC 晶格间隙或替代位点, 形成 Si-O-C 复合缺陷及 SiO_2 纳米沉淀, 显著降低载流子迁移率并诱发界面态密度升高. 而氧杂质会导致 SiC 的耐高温、耐腐蚀、抗蠕变和抗中子辐照等性能下降^[6-8], 并最终导致材料失效. 同时, 反应堆的高温、高压、高辐射环境会产生大量高能粒子撞击材料晶格, 从而引起原子移位产生点缺陷. 因此, 探究氧元素掺杂对 3C-SiC 材料微观结构缺陷的影响, 对于其在核材料领域的应用具有重要的意义.

近年来, Rosso 和 Baierle^[9] 通过第一性原理计算研究了氧掺杂在 SiC 纳米线中的稳定性和电子性质. 研究发现, 氧在碳位 (O_C) 比在硅位 (O_{Si}) 更稳定, 且氧杂质倾向于迁移至纳米线表面. 电子结

† 通信作者. E-mail: xiantang@usc.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: chenggdl@usc.edu.cn

构的计算表明,氧掺杂会在带隙中引入电子态,尤其当氧饱和表面悬挂键时,会表现出自旋依赖的电子性质,导致磁矩的产生.这些结果揭示了氧对SiC纳米线电子结构的显著影响.与此同时,对于鉴定O掺杂3C-SiC的研究较少,Gali等^[10]通过第一性原理计算研究了氧在3C-SiC和4H-SiC中的点缺陷.研究表明, O_C 表现为双施主,并且在3C-SiC中的 O_C 缺陷比 O_{Si} 或 O_i (间隙氧)更稳定.

正电子湮没谱学(positron annihilation spectroscopy, PAS)^[11,12]是一种基于正电子和电子相互作用并湮灭生成伽马射线(γ -光子)的过程用于探测材料内部微观结构的非破坏性技术.通过精确测量正电子入射至其与电子湮灭产生 γ -光子的时间间隔,可以得到正电子的湮没寿命.在理想的晶格结构中,由于原子间的电子密度均匀一致,正电子进入材料后是“自由态湮没”.然而,当材料内部存在空位、掺杂原子等缺陷时,这些缺陷会引起电子密度的局部变化,可能导致正电子被空位捕获,相比理想晶格湮没寿命延长.正电子湮没谱学技术已经广泛应用于研究空位、掺杂型缺陷^[13-19].

近年来,Lam等^[20]对n型6H-SiC在8 MeV电子辐照下的缺陷行为进行了深入研究,利用正电子寿命技术发现了碳-硅双空位的存在,并探讨了1200 °C退火后的正电子捕获变化.与此同时Staab等^[21]研究了4H-SiC和6H-SiC中的多种缺陷,包括碳空位、硅空位以及碳-硅双空位等.通过计算这些缺陷的正电子湮没寿命和符合多普勒展宽(coincidence Doppler broadened, CDB)^[22],揭示了不同缺陷对正电子捕获行为的影响,尤其是缺陷对正电子寿命的延长效应.这些缺陷的微观特性在辐照损伤条件下表现得尤为显著.Brauer等^[23]使用多普勒展宽和正电子湮没谱学技术研究了200 keV Ge^+ 注入6H-SiC后的辐射损伤,结果表明,双空位和硅单空位是主要缺陷,并且非晶层中形成了空位团簇.此外,Brauer等^[24]通过正电子湮没谱学进一步评估了6H-SiC中的基本缺陷特性,发现辐照后非晶层中的空位团簇较为显著,揭示了辐照引发的缺陷演化规律.Kawasuso等^[25]则针对4H-SiC,研究了电子辐照后碳和硅空位的热演化过程,探讨了不同温度下缺陷的消除机制.Hu等^[26]通过正电子湮没谱分析3C-SiC在中子辐照后的空位簇形成与材料膨胀的关系,揭示了这些缺陷对材料结构稳定性的影响.此外,Hu等^[26]还使用符合多普勒展宽

测量来研究正电子捕获位点周围的化学特性.发现与硅空位相关的缺陷在所研究的材料中占主导地位.

本文基于第一性原理^[27-29],利用广义梯度近似(generalized gradient approximation, GGA)^[30,31]的meta-GGA的HLE17泛函方案^[32]对空间群为 $F-43m$ 的3C-SiC进行研究,其中Si原子占据Wyck-off位点4a,C原子占据位点4c.首先计算了3C-SiC各种电荷态缺陷形成能,研究了O掺杂点缺陷的稳定性及其随电荷态和费米能级的变化.其次,计算了体相中性态以及 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 的中性与负电性电子-正电子密度.第三,通过4种正电子湮没寿命计算方案分别计算了各个中性与带负电缺陷的正电子湮没寿命,并与文献中的实验寿命进行比较.最后,计算了本征点缺陷与O掺杂点缺陷(O_C , O_{Si} , O_CV_{Si} 和 $O_{Si}V_C$)的符合多普勒展宽以及 S , W 参数,进一步分析其电子-正电子动量分布情况.

2 计算方法

本计算基于密度泛函理论(density function theory, DFT)^[33,34],选用投影缀加平面波(projector augmented wave, PAW)^[35]方法描述离子实和价电子之间的相互作用;交换关联作用采用广义梯度近似中meta-GGA泛函的HLE17方案的参数进行计算,使用该泛函是为了兼顾精度与效率,经过Rauch等^[36]验证,在计算缺陷能级与带隙时meta-GGA泛函精度接近HSE06杂化泛函,且计算成本则远小于HSE06杂化泛函;电子波函数通过平面波基组展开,计算了3C-SiC的缺陷形成能、正电子湮没寿命、差分电荷密度和符合多普勒展宽谱.平面波截断能设置为450 eV,布里渊区使用Gamma方法划分成 $3 \times 3 \times 3$ 的 k 点网络进行积分.在结构优化中,残余应力的收敛标准上设定为0.01 eV/Å.在电子自洽迭代中,收敛条件为 1×10^{-6} eV.构建 $3 \times 3 \times 3$ 的3C-SiC超胞,包含有216个原子用于缺陷的计算.整个计算都考虑了电子的自旋极化效应,并且材料的晶格常数和原子位置都进行充分优化.计算得到的晶格参数为4.16 Å,与实验值4.36 Å较接近^[37].计算的带隙结果为2.13 eV,与实验值2.36 eV接近^[38].文中涉及的缺陷形成能和电子结构计算采用VASP软件完成.

材料价态缺陷的形成能可以通过以下公式进行计算:

$$E_f(V_X, q) = E_{\text{tot}}(V_X, q) - E_{\text{SiC}}^{\text{bulk}} - \sum_i n_i \mu_i + q(E_{\text{VBM}} + \mu_e + \Delta V), \quad (1)$$

其中 $E_{\text{SiC}}^{\text{bulk}}$ 表示完美超胞弛豫后的总能量; V_X 表示 X 元素的空位缺陷 (X 为 Si 或 C); $E_{\text{tot}}(V_X, q)$ 表示 q 价态下的对应缺陷弛豫后的总能量; $\sum_i n_i \mu_i$ 是一个求和项, 表示从体系中移除或加入原子时的能量变化, n_i 是第 i 种原子的数目 (移除为负, 加入为正), μ_i 是第 i 种原子弛豫后的能量; E_{VBM} 表示价带顶能量; μ_e 表示费米能级的值; ΔV 是校正项, 用来校正具有缺陷的晶格中的静电势能, 通过引入修正项 ΔV , 可以校准系统缺陷造成的静电势能偏差.

正电子湮没寿命的计算方法采用的是双分量密度泛函理论 (two-component density functional theory, TCDFT)^[39,40], 在该理论中, 考虑了极化效应, 并且电子和正电子的相互作用采用电子-正电子关联势函数进行描述. 不需要直接求解与正电子-电子湮没相关的复杂多体问题. 正电子湮没寿命的计算分为两步: 首先高精度计算基态电子密度. 然后, 固定电子密度分布, 求解正电子 Kohn-Sham 方程, 获得正电子密度. 正电子湮没寿命是正电子湮没率的倒数, 正电子湮没率的计算公式如下:

$$\frac{1}{\tau} = \lambda = \pi c r_0^2 \int_{R^3} d^3 r n^+(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) g(n^+, n), \quad (2)$$

其中 λ 表示正电子湮没率, λ 是正电子寿命 τ 的倒数; c 表示光速; r_0 表示电子的经典半径; $n^+(\mathbf{r})$ 和 $n(\mathbf{r})$ 分别表示正电子密度和电子密度; $g(n^+, n)$ 为增强因子. 正电子湮没寿命计算的核心挑战在于准确描述正电子与电子之间的相互作用, 通常将这种相互作用的描述方法分为两个主要类别: 局域密度近似 (local density approximation, LDA)^[34] 和 GGA. 在 LDA 方案中, 由 Boronski 和 Nieminen^[40] 提出的 BNLDA 基于多粒子随机相位近似 (random phase approximation, RPA)^[41] 计算的数值结果, 以及 Nieminen 等^[39] 的数值结果. 这种模型在低电子密度区域提供了对电子-正电子关联能和增强因子的准确描述. 在 GGA 方案中, Barbiellini 等^[42] 提出的 APGGA 方案通过引入电子密度梯度的影响来改进电子-正电子关联能的描述. 基于量子蒙特卡罗 (quantum Monte Carlo, QMC) 模拟的 QMCGGA^[43] 方案通过使用 QMC 模拟的结果来校正 GGA. Boronski^[44] 提出的基于扰动超网链

(perturbed hyper-netted chain, PHNC) 公式的 PHNCGGA 方案通过整合 PHNC 公式到 GGA 中, 提供了一种新的电子-正电子关联能的计算方法.

正电子多普勒展宽能谱可以用来进行正电子湮没处的元素鉴别 (由 Asoka-Kumar 等^[45] 首次提出)、探测晶格结构的变化 (由 Alatalo 等^[46] 首次提出) 等, 事实上, 多普勒展宽技术已被用于材料缺陷的探测研究^[47-50]. 正电子多普勒展宽能谱理论计算可以分为自洽场计算与非自洽场计算两种框架.

对于正电子多普勒展宽的计算, 使用态无关动量密度分布模型, 正电子-电子动量密度分布为^[51-53]

$$\rho(\mathbf{p}) = \sum_{i\mathbf{k}} f(\varepsilon_{i\mathbf{k}}) \left| \int d\mathbf{r} \exp(-i\mathbf{p} \cdot \mathbf{r}) \psi_+(\mathbf{r}) \times \psi_{i\mathbf{k}} g(n^+, n) \right|^2, \quad (3)$$

式中, $\psi_+(\mathbf{r})$ 是正电子基态波函数, $\varepsilon_{i\mathbf{k}}$ 是第 i 条能带、波矢为 $\mathbf{k}$ 的电子态能量, $\psi_{i\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ 是电子波函数, f 是电子占据数. (3) 式对所有占据电子态进行求和便是电子-正电子三维动量分布密度. 对动量密度分布做二维积分, 则可获得多普勒展宽谱:

$$N(p_z) = \text{Const} \times \int \rho(\mathbf{p}) dp_x dp_y. \quad (4)$$

3 结果与讨论

3.1 缺陷形成能

通过缺陷形成能计算可有效评估材料缺陷的热力学稳定性, 并直观反映不同缺陷及其对应电荷态的生成倾向. 考虑到缺陷的各种可能的电荷态, 本研究对电荷态范围为 -2 到 +2 的 3C-SiC 中富碳极限条件下的缺陷形成能进行计算.

图 1 所示为计算的 3C-SiC 的缺陷形成能与电子化学势之间的函数关系. 电子化学势的范围为 0—2.13 eV. 其本征缺陷的计算结果与 Wiktor 等^[54] 的计算结果一致. 从图 1 可知: 1) 本征缺陷中, V_C 仅在 +2 和 0 价态下稳定存在, 且仅在费米能级接近导带最小值. 而 V_{Si} 和 $V_{\text{Si+C}}$ 分别稳定于 +1, -1, -2 与 +1, 0, -2 价态, 二者形成能曲线始终高于 V_C , 表明对于本征缺陷而言, V_C 热力学稳定性最好; 2) 氧相关缺陷中, O_{Si} 在所有价态下均保持稳

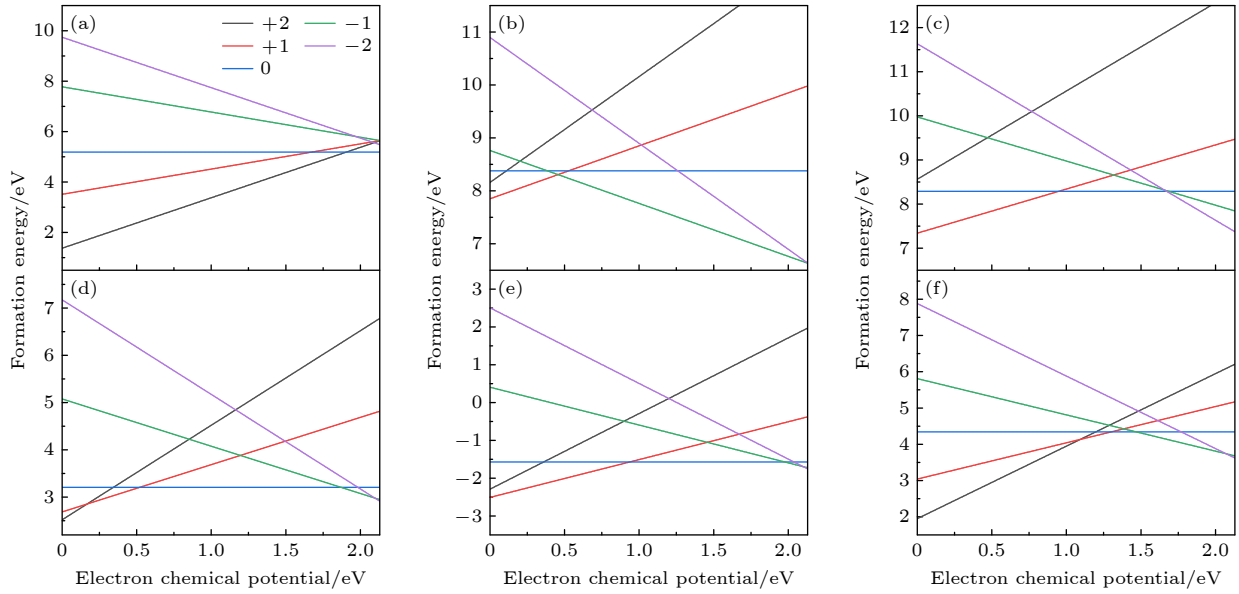


图 1 3C-SiC 中本征缺陷及氧掺杂缺陷的形成能 (a) V_C ; (b) V_{Si} ; (c) V_{Si+C} ; (d) O_{Si} ; (e) O_CV_{Si} ; (f) $O_{Si}V_C$

Fig. 1. Formation energies of intrinsic and oxygen-doped defects in 3C-SiC: (a) V_C ; (b) V_{Si} ; (c) V_{Si+C} ; (d) O_{Si} ; (e) O_CV_{Si} ; (f) $O_{Si}V_C$.

定且形成能较低。 O_CV_{Si} 稳定于 +1, 0, -1 和 -2 价态, $O_{Si}V_C$ 在考虑的价态中是稳定的。此外, O_C 不存在稳定的中性或负价态, 在图 1 中并未展示。对图 1 分析表明, 除 O_C 外, 氧相关复合缺陷普遍存在稳定的中性或负价态, 本征缺陷中 Si 相关缺陷 (V_{Si} , V_{Si+C}) 中均存在稳定的中性或者负价态缺陷, 与 Hu 等 [26] 的结论一致。计算结果表明, 所考虑的缺陷中除 O_C 外均存在中性或负价态缺陷, 适合使用 PAS 进行检测。

3.2 电子-正电子密度分布

在进行正电子寿命计算之前, 研究了 3C-SiC 中无缺陷晶体以及 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 的中性态与负价态的电子-正电子密度分布。如图 2 和图 3 所示, 横轴和纵轴表示实空间网格点数量。红线表示正电子密度, 而背景从浅到深的颜色梯度表示电子密度从低到高的变化。

无缺陷体相体系中, 电子密度呈现规则的周期性分布, 主要局域在 C 原子周围, 正电子主要分布在 SiC 间隙处, 且没有表现出局域化, 表明理想晶体结构下正电子主要是自由态湮灭。当体系引入 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 缺陷后, 中性态缺陷位置出现显著的正电子密度分布, 电子密度分布也因缺陷存在产生局部畸变。结合正电子寿命数据, 中性态与负价态 (-1 和 -2) 间寿命差距显著, 其本质源于不同价态下缺陷电荷状态对周围电子密度的分布差异, 中性

态与负价态的电荷差异会改变缺陷周围电子密度与正电子密度分布 [55], 导致电子密度与正电子密度交叠积分的差异变化, 进而改变体系的正电子湮没寿命。进一步分析 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 缺陷负价态 (-1 和 -2), 二者正电子寿命几乎无差距, 从图 2(c), (d) 和图 3(c), (d) 可见, 两种负价态下正电子密度分布和电子密度分布受缺陷的影响较小, 因此寿命接近。此外, 三种价态下正电子寿命均大于无缺陷体相体系, 表明 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 缺陷作为正电子捕获中心形成正电子俘获态湮灭, 使得缺陷处的正电子湮没寿命延长。

3.3 正电子湮没寿命

通过图 1 的缺陷形成能分析表明所研究的缺陷中存在稳定的中性及负价态缺陷, 因此进一步计算这些缺陷以及完美超胞的正电子湮没寿命。按照上述 4 种电子-正电子关联模型计算正电子湮没寿命和缺陷的局部磁矩如表 1 所列。

从表 1 可知, 无缺陷的体相结构中, 正电子湮没寿命为 147—153 ps, 计算的正电子寿命接近 Panda 等 [56] 的实验测量值 145 ps; V_C^0 的正电子寿命为 147—152 ps, 与 Brauer 等 [23] 的实验测量值 150 ps 一致; V_{Si+C} 的正电子寿命与参考值相差较大。对比分析正电子寿命计算结果, V_C 的寿命与体相接近, 表明其局域电子密度变化较小; V_{Si} 及 V_{Si+C} 的寿命显著延长, 且随空位复杂度增加呈现

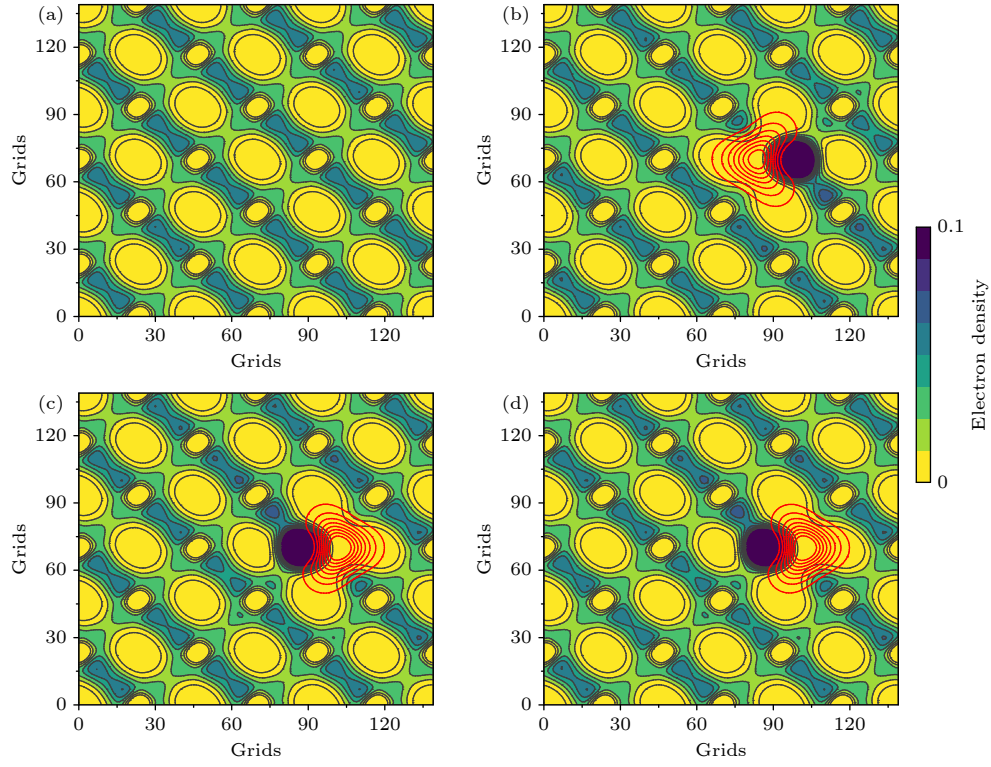


图 2 (001) 面电子-正电子密度分布 (a) 无缺陷晶体; (b) O_{Si} 的中性态; (c) O_{Si} 的-1 价态; (d) O_{Si} 的-2 价态

Fig. 2. Electron-positron density: (a) Defect-free crystal; (b) neutral state of O_{Si} ; (c) -1 charge state of O_{Si} ; (d) -2 charge state of O_{Si} .

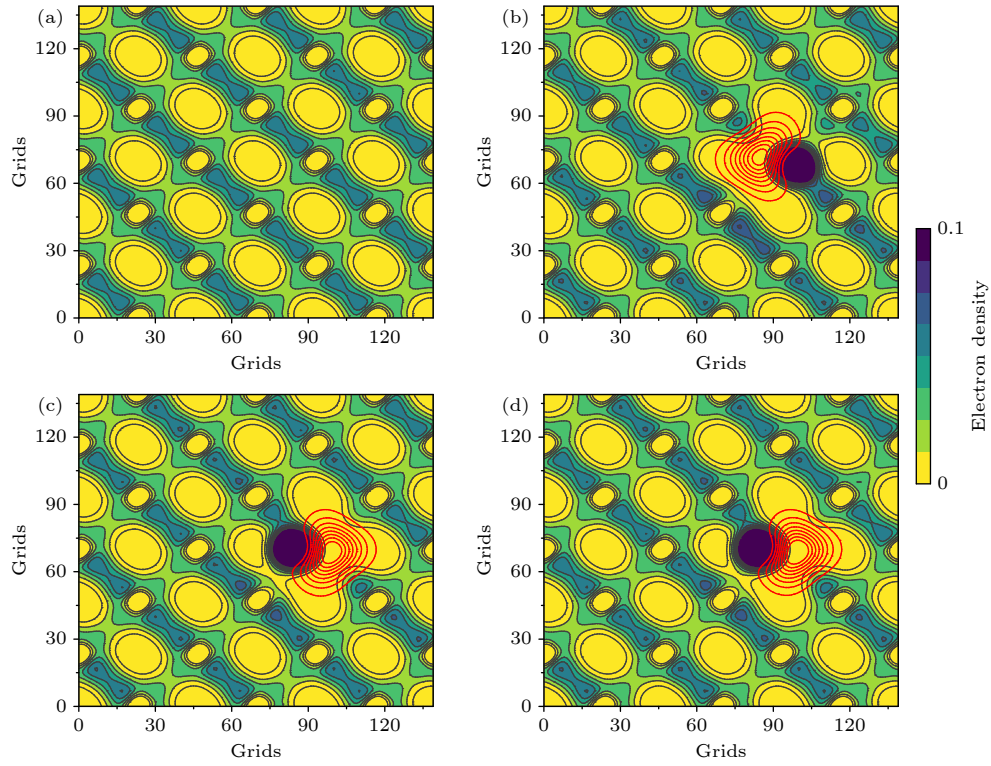


图 3 (001) 面电子-正电子密度分布 (a) 无缺陷晶体; (b) $O_{Si}V_C$ 的中性态; (c) $O_{Si}V_C$ 的-1 价态; (d) $O_{Si}V_C$ 的-2 价态

Fig. 3. Electron-positron density: (a) Defect-free crystal; (b) neutral state of $O_{Si}V_C$; (c) -1 charge state of $O_{Si}V_C$; (d) -2 charge state of $O_{Si}V_C$.

递增趋势,体现了本征缺陷对湮没行为的显著影响.相比之下, O_C 因受主特性导致局域电子密度变化有限,其寿命与体相几乎一致,而 O_{Si} 的寿命高于体相,反映了施主排斥和深能级陷阱导致电子密度降低,又因为 V_{Si} 晶格畸变程度更强, O_{Si} 的寿命低于 V_{Si} .在氧复合缺陷中, $O_C V_{Si}$ 的寿命接近 V_{Si+C} 但略低,需结合其带负电特性进一步区分,而 $O_{Si} V_C$ 的寿命大于 O_{Si} 与 V_C ,凸显氧掺杂与空位协同作用对电子结构的复杂调制.通过寿命差异及电荷态分析,可明确辨别氧掺杂缺陷.表1中计算得到的正电子寿命整体上与实验参考值相差较大,可能是在计算过程中考虑了自旋极化效应以及 meta-GGA 泛函额外考虑了轨道动能密度导致.正电子湮没过程遵循自旋选择规则,即湮没主要发生在正负电子自旋反向组成的单态对中.当材料中存在自旋极化(如磁性缺陷或铁磁性区域)时,电子的自旋极化会改变局部系统的电荷密度分布,从而影响正电子湮没寿命^[57].与传统的 GGA 泛函相比,meta-GGA 泛函通过在交换-关联能密度中引入动能密度项,不仅依赖于电子密度及其梯度,还能感知电子波函数的局部变化程度,其中动能密度反映了电子在空间中的非均匀性与局域化程度,进而能够更好地区分芯电子与价电子,并且能更准确地描述电子局域行为,从而影响正电子湮没寿命的

表 1 四种方案计算的正电子湮没寿命 (单位: ps)
Table 1. Calculated positron annihilation lifetimes (ps) for the four schemes.

类型	BNLDA	APGGA	PHNCGGA	QMGGA	文献
体相	150	150	147	153	145 ^[56]
V_C^0	151	150	147	152	150 ^[23]
V_{Si}^0	241	238	233	242	227 ^[54]
V_{Si}^{1-}	237	233	229	238	225 ^[54]
V_{Si}^{2-}	236	232	228	237	222 ^[54]
V_{Si+C}^0	250	249	243	251	
V_{Si+C}^{1-}	243	242	236	245	
V_{Si+C}^{2-}	239	244	235	242	
O_{Si}^0	164	170	164	169	
O_{Si}^{1-}	167	187	175	176	
O_{Si}^{2-}	167	187	174	175	
$O_C V_{Si}^0$	239	242	234	242	
$O_C V_{Si}^{1-}$	237	242	234	240	
$O_C V_{Si}^{2-}$	234	240	231	238	
$O_{Si} V_C^0$	181	186	180	186	
$O_{Si} V_C^{1-}$	183	202	190	192	
$O_{Si} V_C^{2-}$	183	202	190	191	

计算(正电子寿命对电子密度的微观分布极敏感).在 O_{Si} 和 $O_{Si} V_C$ 上可以观察到中性态与负价态缺陷正电子寿命相差较大,但负价态之间(-1和-2)的正电子寿命差距较小,与电子-正电子密度分布计算结果一致.并且 O_{Si} 中性态的正电子寿命小于负价态的正电子寿命,而 $O_C V_{Si}^0$ 中性态的正电子寿命大于负价态的正电子寿命,这与后续多普勒展宽谱的计算结果一致.另外,在统计计算得到的磁矩时, V_C^0 与 O_{Si}^0 的磁矩为 $-2 \text{ A}\cdot\text{m}^2$, V_{Si}^0 , V_{Si+C}^0 与 $O_C V_{Si}^0$ 的磁矩均为 $2 \text{ A}\cdot\text{m}^2$,表明其存在两个未配对电子并呈现显著的自旋极化特性.

本研究通过正电子寿命计算系统解析了不同缺陷类型对材料电子结构的影响规律.如表1所列,计算得到的体相正电子寿命略大于 Panda 等^[56]的实验值,而单空位 V_C^0 的计算结果与 Brauer 等^[23,24]的实验参考值高度吻合.值得注意的是, V_{Si+C} 复合空位的计算结果与实验值差异显著,这可能源于计算中考虑了自旋极化效应以及 meta-GGA 泛函对轨道动能密度的额外考量.

缺陷类型分析表明,单空位 V_C 的正电子寿命与体寿命相近,说明其局域电子密度分布未发生显著改变.相比之下,单空位 V_{Si} 及其复合空位 V_{Si+C} 的寿命呈现明显递增趋势,表明本征缺陷复杂度的增加会延缓正电子湮没行为.在氧掺杂缺陷中, O_C 缺陷因局域电子密度变化受限,其寿命与体相基本一致;而 O_{Si} 施主缺陷由于电荷排斥和深能级陷阱的双重作用导致电子密度降低,但受限于 V_{Si} 更强的晶格畸变效应,其寿命仍低于单空位 V_{Si} .

氧复合缺陷体系的研究显示, $O_C V_{Si}$ 复合缺陷的寿命与 V_{Si+C} 接近但略低,这可能与其带负电特性引起的电子密度分布差异有关.值得注意的是, $O_{Si} V_C$ 复合缺陷的寿命显著高于 O_{Si} 与 V_C 单缺陷体系,这源于氧掺杂与空位缺陷的协同作用.电荷态分析进一步揭示, O_{Si} 缺陷在负电荷态下的正电子寿命高于中性态,而 $O_C V_{Si}$ 的中性态寿命则大于其负电荷态,该趋势与多普勒展宽谱计算结果一致.

3.4 符合多普勒展宽谱

CDB的结果能够揭示这些缺陷如何影响材料的电子结构,尤其是在电子能级上的具体影响.本节呈现的所有多普勒动量谱均设置 $S \in (0, 2.86) \times 10^{-3} m_0 c$ 和 $W \in (10.58, 27.36) \times 10^{-3} m_0 c$ 的积分

窗口, 使用半高全宽 (full-width-at-half-maximum, FWHM) = $4.7 \times 10^{-3} m_0 c$ 的高斯函数进行卷积, 显示的结果为 $(0-40) \times 10^{-3} m_0 c$ 之间的动量. 计算得到的多普勒动量谱如图 4 和图 5 所示.

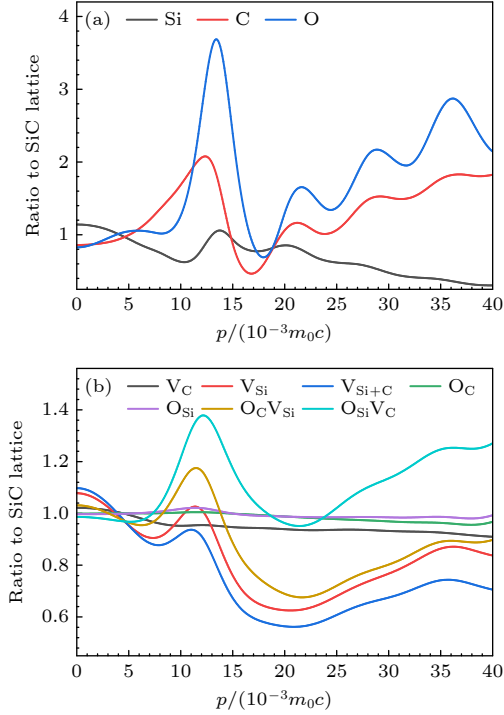


图 4 (a) C, Si 和 O 的多普勒谱; (b) 3C-SiC 中 V_C , V_{Si} , V_{Si+C} , O_C , O_{Si} , $O_C V_{Si}$ 和 $O_{Si} V_C$ 的多普勒谱

Fig. 4. (a) Doppler spectra of the C, Si, and O; (b) Doppler spectra of the V_C , V_{Si} , V_{Si+C} , O_C , O_{Si} , $O_C V_{Si}$ and $O_{Si} V_C$ defects in 3C-SiC.

图 4(a) 所示为碳、硅和氧的多普勒谱. 在图 4(a) 中, 氧特征峰出现在 $p = 13.4 \times 10^{-3} m_0 c$ 处, 峰值为 3.69, 碳特征峰出现在 $p = 12.3 \times 10^{-3} m_0 c$ 处, 峰值为 2.08, 而硅特征峰出现在 $p = 13.8 \times 10^{-3} m_0 c$ 处, 峰值为 1.06. 图 4(a) 的数据表明, 碳、硅和氧之间表现出不同的动量分布特征, 因此能够区分正电子湮没位置的元素信息. 在图 4(b) 中, 显示了 7 种 3C-SiC 缺陷的多普勒谱. 其中, $O_Si V_C$, $O_C V_{Si}$, V_{Si} 和 V_{Si+C} 的 CDB 曲线峰的位置相同, 但峰的强度有明显的差异, V_C , O_C 和 O_{Si} 的 CDB 曲线峰的位置相同. 所有的 CDB 曲线在 $p = 0$ 处与 $p = 12 \times 10^{-3} m_0 c$ 附近有两个峰, 并且 V_C , V_{Si} , V_{Si+C} 和 $O_C V_{Si}$ 在 $p = 0$ 取到比率大于 1 的峰, $O_{Si} V_C$, $O_C V_{Si}$ 以及 O_{Si} 在 $p = 12 \times 10^{-3} m_0 c$ 附近取得比率大于 1 的峰, 这与表 2 中计算的 S_{rel} 和 W_{rel} 参数结果一致. 其中, S_{rel} 表示缺陷态与无缺

陷态的 S 参数比值, W_{rel} 表示缺陷态与无缺陷态的 W 参数比值. 正电子与缺陷的价电子湮没增加, 导致空位类型缺陷的 S 参数相较于无缺陷情况下更大. 值得注意的是, O_C 的 S_{rel} 和 W_{rel} 值接近于 1.0, 表明 O_C 的正电子湮没特性与无缺陷 SiC 湮没特性相同, 这与正电子湮没寿命计算结果一致. 在表 2 展现的空位型缺陷中, 双空位的 S_{rel} 参数比单空位的 S_{rel} 大, V_{Si} 的 S_{rel} 比 V_C 的 S_{rel} 大而在替位缺陷中, S_{rel} 参数和 W_{rel} 参数都接近于 1.0.

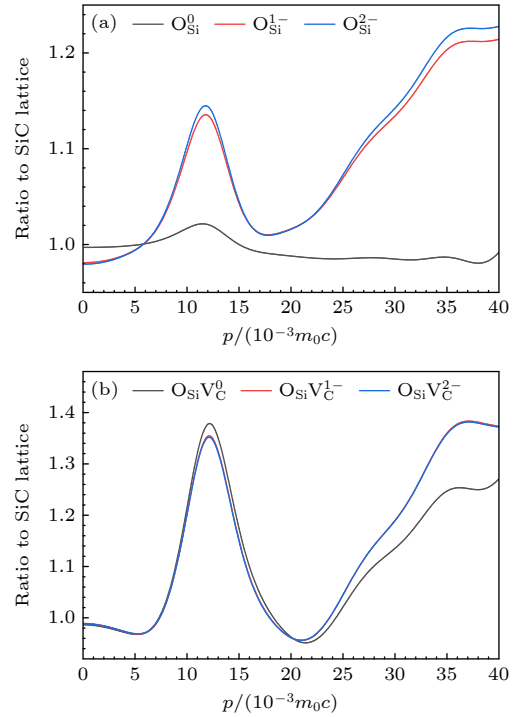


图 5 (a) O_{Si} 不同价态与无缺陷 3C-SiC 超胞的多普勒谱曲线; (b) $O_{Si} V_C$ 不同价态与无缺陷 3C-SiC 超胞的多普勒谱曲线
Fig. 5. Momentum distributions ratio curves of annihilating electron-positron pairs for various charge states of O_{Si} (a) and $O_{Si} V_C$ (b) in 3C-SiC.

表 2 3C-SiC 中缺陷态与无缺陷态的相对 S_{rel} 和 W_{rel} 参数

Table 2. Relative S_{rel} and W_{rel} parameters of intrinsic defects and oxygen-doped defects in 3C-SiC.

Defect type	S_{rel}	W_{rel}
V_C	1.020	0.948
V_{Si}	1.063	0.872
V_{Si+C}	1.082	0.790
O_C	1.000	0.999
O_{Si}	0.997	1.009
$O_C V_{Si}$	1.025	1.002
$O_{Si} V_C$	0.988	1.228

图 5 分别计算了 O_{Si} 和 $O_{Si}V_C$ 的 0, -1 和 -2 电荷态的多普勒谱. 结果表明, 除 O_{Si}^0 及 $O_{Si}V_C^0$ 外, 其余电荷态的多普勒展宽谱线趋势未呈现出显著差异. 这说明除 O_{Si}^0 到 O_{Si}^{1-} 与 $O_{Si}V_C^0$ 到 $O_{Si}V_C^{1-}$ 的电荷态转变过程外, 其余电荷态变化未明显影响缺陷的局域电子结构, 这与表 3 数据的结果一致. 图 5(a) 中负价态 O_{Si} 在高动量区域的峰值比中性 O_{Si} 大, 而图 5(b) 的负价态 $O_{Si}V_C$ 在高动量区域的峰值比零价态 $O_{Si}V_C$ 低. O_{Si} 和 $O_{Si}V_C$ 的 -2 价态与 -1 价态的曲线无明显变化, 则是因为电子的静电屏蔽效应导致电子对正电子的捕获减弱.

表 3 针对 O_{Si} 和 $O_{Si}V_C$ 的各种电荷态与无缺陷态的相对 S_{rel} 和 W_{rel} 参数

Table 3. Relative S_{rel} and W_{rel} parameters calculated for various charge states of O_{Si} and $O_{Si}V_C$.

Defect type	S_{rel}	W_{rel}
O_{Si}^0	0.997	1.009
O_{Si}^{1-}	0.984	1.087
O_{Si}^{2-}	0.983	1.092
$O_{Si}V_C^0$	0.988	1.228
$O_{Si}V_C^{1-}$	0.990	1.210
$O_{Si}V_C^{2-}$	0.990	1.209

4 结 论

本文通过密度泛函理论计算研究了 3C-SiC 中的本征空位缺陷以及氧掺杂缺陷, 使用 meta-GGA 交换关联泛函计算了缺陷形成能, 并计算了电子-正电子密度、正电子湮没寿命、符合多普勒展宽以及 S 和 W 参数. 计算结果表明 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 缺陷从中性态转为负价态时, 会在局部产生较明显的结构弛豫, 从而导致电荷的局域分布, 但是在负价态之间 (-1, -2) 的价态转变时, 3C-SiC 的电子屏蔽效应导致电子与正电子电荷密度的非局域化分布. 并根据缺陷形成能的结果计算稳定结构下的正电子寿命, 对比分析发现, 基于自旋极化的 meta-GGA 泛函计算考虑了自旋极化效应与轨道动能密度, 与无缺陷 SiC 实验测量正电子湮没寿命相比, 偏大 5—10 ps. 多普勒动量谱的计算结果表明, 多普勒动量谱和 S , W 参数能够辨别 3C-SiC 中本征空位型缺陷以及氧掺杂缺陷. 在 O_{Si} 中, 电子屏蔽效应发挥了主要作用, 而在 $O_{Si}V_C$ 中, 空位的局域发挥了主要作用, 进而导致 O_{Si} 与 $O_{Si}V_C$ 两种氧掺

杂缺陷不同价态的动量谱分布差异. 结合正电子湮没寿命和多普勒动量谱分析, 能够识别辐照环境下的氧掺杂缺陷, 在辐射损伤效应的检测方面具有潜在价值.

参考文献

- [1] Petti D A, Buongiorno J, Maki J T, Hobbins R R, Miller G K 2003 *Nucl. Eng. Des.* **222** 281
- [2] Franceschini F, Ruddy F H 2011 *Silicon Carbide Neutron Detectors* (Rijeka: InTech) pp275–296
- [3] Jiang W L, Jiao L, Wang H Y 2011 *J. Am. Ceram. Soc.* **94** 4127
- [4] Fan X J, Ye R Q, Peng Z W, Wang J J, Fan A L, Guo X 2016 *Nanotechnology* **27** 255604
- [5] Zhang Y M, Zhu L H, Ban Z G, Liu Y X 2012 *Hard Alloy* **29** 66 (in Chinese) [张雨萌, 朱丽慧, 班志刚, 刘一雄 2012 *硬质合金* **29** 66]
- [6] Wang P R, Gou Y Z, Wang H 2020 *J. Inorg. Mater.* **35** 525 (in Chinese) [王棚人, 苟燕子, 王浩 2020 *无机材料学报* **35** 525]
- [7] Ishikawa T, Kohtoku Y, Kumagawa K, Yamamura T, Nagasawa T 1998 *Nature* **391** 773
- [8] Ishikawa T 2005 *Polymeric and Inorganic Fibers* (Berlin, Heidelberg: Springer) (Vol. 178) p109
- [9] Rosso E F, Baierle R J 2013 *Chem. Phys. Lett.* **568** 140
- [10] Gali A, Heringer D, Deák P, Hajnal Z, Frauenheim T, Devaty R P, Choyke W J 2002 *Phys. Rev. B* **66** 125208
- [11] West R N 1973 *Adv. Phys.* **22** 263
- [12] Puska M J, Nieminen R M 1994 *Rev. Mod. Phys.* **66** 841
- [13] Zhang L J, Wang L H, Liu J D, Li Q, Cheng B, Zhang J, An R, Zhao M L, Ye B J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 237805 (in Chinese) [张丽娟, 王力海, 刘建党, 李强, 成斌, 张杰, 安然, 赵明磊, 叶邦角 2012 *物理学报* **61** 237805]
- [14] Zhang H J, Wang D, Chen Z Q, Wang S J, Xu Y M, Luo X H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 7333 (in Chinese) [张宏俊, 王栋, 陈志权, 王少阶, 徐友明, 罗锡辉 2008 *物理学报* **57** 7333]
- [15] Zhang L J, Zhang C C, Liao W, Liu J D, Gu B C, Yuan X D, Ye B J 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 097802 (in Chinese) [张丽娟, 张传超, 廖威, 刘建党, 谷冰川, 袁晓东, 叶邦角 2015 *物理学报* **64** 097802]
- [16] Hao Y P, Chen X L, Cheng B, Kong W, Xu H X, Du H J, Ye B J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2789 (in Chinese) [郝颖萍, 陈祥磊, 成斌, 孔伟, 许红霞, 杜淮江, 叶邦角 2010 *物理学报* **59** 2789]
- [17] Huang S J, Zhang W S, Liu J D, Zhang J, Li J, Ye B J 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 217804 (in Chinese) [黄世娟, 张文帅, 刘建党, 张杰, 李骏, 叶邦角 2014 *物理学报* **63** 217804]
- [18] Xu H X, Hao Y P, Han R D, Weng H M, Du H J, Ye B J 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 067803 (in Chinese) [许红霞, 郝颖萍, 韩荣典, 翁惠民, 杜淮江, 叶邦角 2011 *物理学报* **60** 067803]
- [19] Liu J D 2010 *Ph. D. Dissertation* (Hefei: University of Science and Technology of China) (in Chinese) [刘建党 2010 博士学位论文 (合肥: 中国科学技术大学)]
- [20] Lam C H, Lam T W, Ling C C, Fung S, Beling C D, Hang D S, Weng H M 2004 *J. Phys.: Condens. Mat.* **16** 8409
- [21] Staab T E M, Puska M J, Nieminen R M, Torpo L M 2001 *Materials Science Forum* (Zurich: Trans Tech Publications Ltd) p533
- [22] Tuomisto F, Makkonen I 2013 *Rev. Mod. Phys.* **85** 1583
- [23] Brauer G, Anwand W, Coleman P G, Knights A P, Plazaola

- F, Pacaud Y, Skorupa W, Störmer J, Willutzki P 1996 *Phys. Rev. B* **54** 3084
- [24] Brauer G, Anwand W, Nicht E M, Kuriplach J, Šob M, Wagner N, Coleman P G, Puska M J, Korhonen T 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2512
- [25] Kawasuso A, Yoshikawa M, Itoh H, Krause-Rehberg R, Redmann F, Higuchi T, Betsuyaku K 2006 *Physica B* **376** 350
- [26] Hu X, Koyanagi T, Katoh Y, Wirth B D 2017 *Phys. Rev. B* **95** 104103
- [27] Kresse G, Hafner J 1993 *Phys. Rev. B* **47** 558
- [28] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 11169
- [29] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [30] Perdew J P, Wang Y 1992 *Phys. Rev. B* **45** 13244
- [31] Perdew J P, Kurth S, Zupan A, Blaha P 1999 *Phys. Rev. Lett.* **82** 2544
- [32] Verma P, Truhlar D G 2017 *J. Phys. Chem. C* **121** 7144
- [33] Hohenberg P, Kohn W 1964 *Phys. Rev.* **136** B864
- [34] Kohn W, Sham L J 1965 *Phys. Rev.* **140** A1133
- [35] Blöchl P E 1994 *Phys. Rev. B* **50** 17953
- [36] Rauch T, Munoz F, Marques M A L, Botti S 2021 *Phys. Rev. B* **104** 064105
- [37] Zhang H T, Yan L, Tang X, Cheng G D 2024 *Phys. Lett. A* **525** 129888
- [38] Levinshtein M E, Rumyantsev S L, Shur M S 2001 *Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe* (Hoboken: John Wiley & Sons) pp96–104
- [39] Nieminen R M, Boronski E, Lantto L J 1985 *Phys. Rev. B* **32** 1377
- [40] Boroński E, Nieminen R M 1986 *Phys. Rev. B* **34** 3820
- [41] Arponen J, Pajanne E 1979 *Ann. Phys.* **121** 343
- [42] Barbiellini B, Puska M J, Torsti T, Nieminen R M 1995 *Phys. Rev. B* **51** 7341
- [43] Kuriplach J, Barbiellini B 2014 *J. Phys.: Conf. Ser.* **505** 012040
- [44] Boroński E 2010 *Nukleonika* **55** 9
- [45] Asoka-Kumar P, Alatalo M, Ghosh V J, Kruseman A C, Nielsen B, Lynn K G 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2097
- [46] Alatalo M, Asoka-Kumar P, Ghosh V J, Nielsen B, Lynn K G, Kruseman A C, Van Veen A, Korhonen T, Puska M J 1998 *J. Phys. Chem. Solids* **59** 55
- [47] Szpala S, Asoka-Kumar P, Nielsen B, Peng J P, Hayakawa S, Lynn K G, Gossmann H J 1996 *Phys. Rev. B* **54** 4722
- [48] Kawasuso A, Maekawa M, Betsuyaku K 2010 *J. Phys. Conf. Ser.* **225** 012027
- [49] Kong W, Xi C Y, Ye B J, Weng H M, Zhou X Y, Han R D 2004 *High Energy Phys. Nucl.* **28** 1234 (in Chinese) [孔伟, 郗传英, 叶邦角, 翁惠民, 周先意, 韩荣典 2004 高能物理与核物理 **28** 1234]
- [50] Liu X G, Deng L, Hu Z H, Li R, Fu Y G, Li G, Wang J 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 092501 (in Chinese) [刘雄国, 邓力, 胡泽华, 李瑞, 付元光, 李刚, 王佳 2016 物理学报 **65** 092501]
- [51] Alatalo M, Barbiellini B, Hakala M, Kauppinen H, Korhonen T, Puska M J, Saarinen K, Hautojärvi P, Nieminen R M 1996 *Phys. Rev. B* **54** 2397
- [52] Makkonen I, Hakala M, Puska M J 2006 *Phys. Rev. B* **73** 035103
- [53] Tang Z, Toyama T, Nagai Y, Inoue K, Zhu Z Q, Hasegawa M 2008 *J. Phys.: Condens. Matter* **20** 445203
- [54] Wiktor J, Jomard G, Torrent M, Bertolus M 2013 *Phys. Rev. B* **87** 235207
- [55] Kawasuso A, Itoh H, Morishita N, Yoshikawa M, Ohshima T, Nashiyama I, Okada S, Okumura H, Yoshida S 1998 *Appl. Phys. A* **67** 209
- [56] Panda B K, Brauer G, Skorupa W, Kuriplach J 2000 *Phys. Rev. B* **61** 15848
- [57] Kawasuso A, Maekawa M, Fukaya Y, Yabuuchi A, Mochizuki I 2011 *Phys. Rev. B* **83** 100406

Positron annihilation lifetime and Doppler broadening spectral calculation of oxygen-doped 3C-SiC

ZHAO Yi ¹⁾ ZHANG Hongtao ¹⁾ LI Qiang ²⁾
TANG Xian ^{1)†} CHENG Guodong ^{2)‡}

¹⁾ (*School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang 421001, China*)

²⁾ (*School of Computer, University of South China, Hengyang 421001, China*)

(Received 3 June 2025; revised manuscript received 7 July 2025)

Abstract

Based on density functional theory (DFT), the formation energies of intrinsic vacancy defects (V_C , V_{Si} , and V_{Si+C}) and oxygen-related defects (O_C , O_{Si} , O_CV_{Si} , and $O_{Si}V_C$) in 3C-SiC are calculated. The results indicate that all defects considered, except for O_C , possess neutral or negative charge states, thereby making them suitable for detection by positron annihilation spectroscopy (PAS). Furthermore, the electron and positron density distributions and positron annihilation lifetimes for the perfect 3C-SiC supercell and various defective configurations are computed. It is found that the O_{Si} and $O_{Si}V_C$ complexes act as effective positron trapping centers, leading to the formation of positron trapped states and a notable increase in annihilation lifetimes at the corresponding defect sites. In addition, coincidence Doppler broadening (CDB) spectra, along with the S and W parameters, are calculated for both intrinsic and oxygen-doped point defects (O_C , O_{Si} , O_CV_{Si} , and $O_{Si}V_C$). The analysis reveals that electron screening effects dominate the annihilation characteristics of the O_{Si} defect, whereas positron localization induced by the vacancy is the predominant contributor in the case of $O_{Si}V_C$. This distinction results in clearly different momentum distributions of these two oxygen-related defects for different charge states. Overall, the PAS is demonstrated to be a powerful technique for distinguishing intrinsic vacancy-type defects and oxygen-doped composites in 3C-SiC. Combining the analysis of electron and positron density distributions, the electron localization and positron trapping behavior in defect systems with different charge states can be comprehensively understood. These first-principles results provide a solid theoretical foundation for identifying and characterizing the defects in oxygen-doped 3C-SiC by using positron annihilation spectroscopy.

Keywords: 3C-SiC, positron annihilation lifetime, Doppler broadening spectra, point defect

PACS: 78.70.Bj, 71.15.Mb, 71.15.-m, 74.62.Dh

DOI: [10.7498/aps.74.20250719](https://doi.org/10.7498/aps.74.20250719)

CSTR: [32037.14.aps.74.20250719](https://cstr.cn/32037.14.aps.74.20250719)

† Corresponding author. E-mail: xiantang@usc.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: chenggd@usc.edu.cn