

# Молекулярно-динамическое моделирование структурных свойств твердых растворов замещения $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$

© В.Г. Дейбук<sup>¶</sup>, Ю.Г. Королюк

Черновицкий государственный университет им. Ю. Федьковича,  
58012 Черновцы, Украина

(Получена 18 июля 2000 г. Принята к печати 26 июля 2000 г.)

Исследованы структурные свойства твердых растворов замещения  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  при помощи метода молекулярной динамики с использованием трехчастичного потенциала Терсоффа. Рассчитаны концентрационные зависимости парных функций распределения, полной энергии системы, длин связей в композиционно неупорядоченных сплавах. Получено удовлетворительное согласие между рассчитанными и экспериментальными значениями постоянных решетки. Показано, что закон Вегарда выполняется при  $x < 0.7$ .

## 1. Введение

На протяжении последнего времени много экспериментальных и теоретических работ посвящено изучению физических свойств полупроводников и полуметаллов с тетраэдрическими связями. Поиски оптоэлектронных материалов с прямой запрещенной зоной на основе полупроводников IV группы стимулировали развитие новых технологий выращивания кристаллов, таких как молекулярно-пучковая эпитаксия и лазерная кристаллизация. Поиски идут по нескольким основным направлениям. Первое из них — искусственное разрушение кубической симметрии и сложение состояний нижней зоны проводимости в точке  $\Gamma$  (например, сверхрешетки Si–Ge [1]); второе — выращивание метастабильных сплавов со структурой алмаза и фундаментальной запрещенной зоной в точке  $\Gamma$  (например, сплавы Ge–Sn [2]). Кроме того, активно разрабатывается направление, связанное с исследованием напряженных наноструктур  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  и  $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$  на кремнии [3]. Тем не менее многие теоретические и экспериментальные исследования напряженных слоев сверхрешеток показали, что они имеют либо непрямую запрещенную зону, либо очень малую оптическую силу осциллятора. В то же время расчеты [4] показывают, что в области  $0.26 \leq x \leq 0.74$  сплав  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  становится прямозонным, а при помощи лазерной кристаллизации удалось получить микрокристаллические пленки  $\text{Ge}_{0.7}\text{Sn}_{0.3}$  [2]. Кроме того, в работе [5] теоретически рассчитаны фазовые диаграммы и предсказаны условия получения расширенных границ растворимости данной системы под влиянием внешнего давления.

Компьютерное моделирование является одним из путей изучения свойств сплавов при конечных температурах. В данной статье мы представляем результаты компьютерных экспериментов по моделированию структурных свойств композиционно неупорядоченных твердых растворов замещения Ge–Sn со структурой алмаза. При этом мы использовали трехчастичный потенциал Терсоффа [6], который успешно используется при изучении структурных, динамических и термодинамических

свойств многих кристаллов и сплавов [7]. Основная цель представленной работы — протестировать выбранную модель для прогнозирования структурных свойств твердых растворов Ge–Sn.

## 2. Детали моделирования

Являясь техникой прямого моделирования на атомном уровне, классическая молекулярная динамика (МД) требует знания межатомных потенциалов взаимодействия. Среди многих эмпирических модельных потенциалов, которые предлагаются для тетраэдрических полупроводников, трехчастичный потенциал Терсоффа оказался наиболее удачным при исследовании многих свойств полупроводниковых соединений [8]. Межатомная потенциальная энергия взаимодействия двух соседних атомов  $i$  и  $j$  имеет вид [6]

$$V_{ij} = f_C(r_{ij})[a_{ij}f_R(r_{ij}) + b_{ij}f_A(r_{ij})], \quad (1)$$

где отталкивающий и притягивающий члены

$$f_R(r) = A \exp(-\lambda r), \quad (2)$$

$$f_A(r) = -B \exp(-\mu r), \quad (3)$$

$$f_C(r) = \begin{cases} 1, & r < R, \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos \left[ \frac{\pi}{2} \frac{(r-R)}{(S-R)} \right], & R < r < S, \\ 0, & r > S, \end{cases} \quad (4)$$

$b_{ij}$  — многочастичный параметр связи, описывающий, как локальное атомное упорядочение, связанное с присутствием других соседних ( $k$ -ых) атомов, влияет на энергию формирования связи. Это — многочастичная функция положений атомов  $i$ ,  $j$  и  $k$ , имеющая форму

$$b_{ij} = (1 + \beta^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (5)$$

где

$$\zeta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_C(r_{ik})g(\theta_{ijk}) \exp[\lambda_3^3(r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (6)$$

$$g(\theta) = 1 + \frac{c^2}{d^2} - \frac{c^2}{d^2 + (h - \cos \theta)^2}, \quad (7)$$

$$a_{ij} = (1 + \alpha^n \eta_{ij}^n)^{-1/2n}, \quad (8)$$

<sup>¶</sup> E-mail: vdei@chdu.cv.ua

$$\eta_{ij} = \sum_{k(\neq i,j)} f_c(r_{ik}) \exp[\lambda_3^3(r_{ij} - r_{ik})^3], \quad (9)$$

$\zeta$  — эффективное координационное число,  $g(\theta)$  — функция угла между  $\mathbf{r}_{ij}$  и  $\mathbf{r}_{ik}$ , которая подгоняется для стабилизации тетраэдрической структуры. Заметим, что с целью упрощения формы потенциала  $\lambda_3$  и  $\alpha$  в расчетах были приняты равными нулю [6]. Постоянные  $A, B, n, c, d, h, \lambda, R, S, \beta, \mu$  для Ge были взяты из работы [6], а для Sn получены нами впервые из подгонки когезионной энергии серого олова, равной 3.12 эВ на атом [9] (см. таблицу).

Наша модель содержит  $N = 216$  частиц, начальное положение которых задавалось в тетраэдрических позициях ячейки, сформированной  $3 \times 3 \times 3$  элементарными ячейками типа алмаза. Использовались периодические граничные условия. Избранная методика базировалась на решении системы уравнений Ньютона с использованием скоростной формы алгоритма Верле [10], который, являясь самостартующим, не приводит к накоплению погрешностей округления.

После перехода системы в равновесное состояние с шагом по времени  $\Delta t = 0.15 \cdot 10^{-15}$  с рассчитывалась парная функция распределения  $g(r)$  [11] для Ge, Sn и  $\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}$  (рис. 1) при различных температурах. Положение первого пика  $g(r)$  определяет расстояние от выбранного узла до первого соседнего тетраэдрического узла, что согласуется с экспериментальными данными [9]. В то же время с повышением температуры пики парной функции распределения несколько расширяются и слабо смещаются, что свидетельствует о сохранении тетраэдрической кристаллической структуры. При образовании твердого раствора замещения  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  первый пик парной функции распределения расщепляется на три пика, соответствующие связям Ge–Ge, Ge–Sn и Sn–Sn (рис. 1, c), причем их интенсивность будет определяться количеством соответствующих связей в сплаве. Кроме этого, в процессе моделирования контролировалось координационное число, которое соответствовало числу ближайших соседей данной структуры. Такое поведение системы подтверждается поведением полной энергии системы как функции температуры.

Постоянная решетки  $a$  изучаемого твердого раствора при моделировании определялась из условия минимума

Параметры потенциала Терсоффа для  $\alpha$ -Sn и Ge

Параметр	$\alpha$ -Sn	Ge [6]
A, eV	2848	1769
B, eV	658.62	419.23
$\lambda, \text{\AA}^{-1}$	2.25	2.4451
$\mu, \text{\AA}^{-1}$	1.62	1.7047
$\beta$	$6.01 \cdot 10^{-7}$	$9.01 \cdot 10^{-7}$
$n$	0.74	0.75627
$c$	$1.4 \cdot 10^5$	$1.0643 \cdot 10^5$
$d$	14.5	15.65
$h$	-0.502	-0.43884
$R, \text{\AA}$	2.8	2.8
$S, \text{\AA}$	3.2	3.1

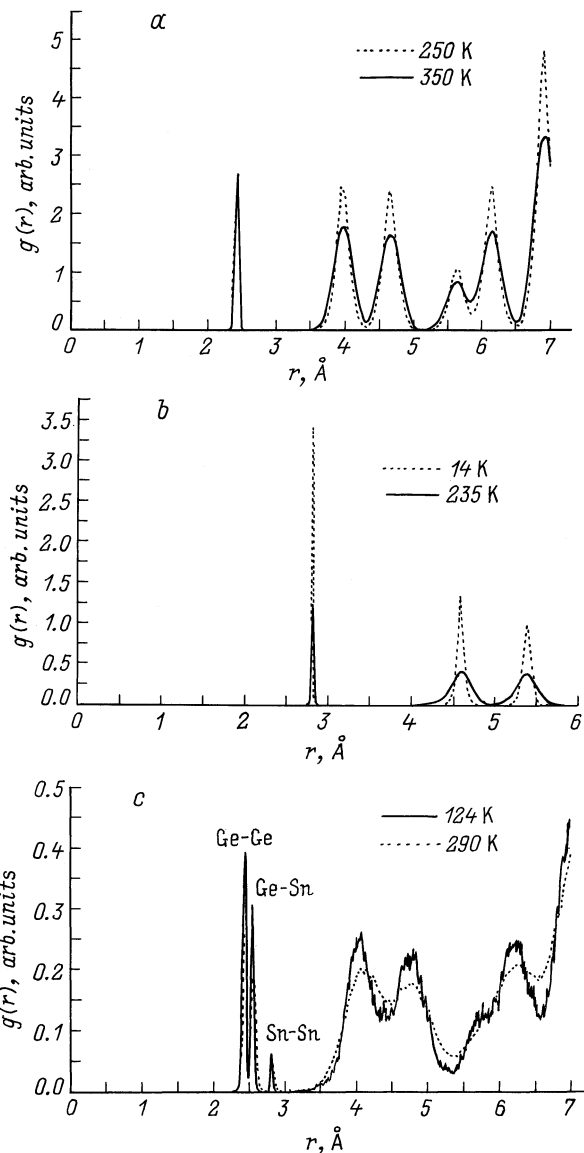


Рис. 1. Парная функция распределения  $g(r)$  для Ge (a), Sn (b),  $\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}$  (c).

полной энергии  $E$  как функции объема  $V$  (рис. 2). Так, при температуре  $T = 300$  К для Ge по нашим расчетам  $a = 5.659 \text{\AA}$  (экспериментальное значение  $5.657 \text{\AA}$  [9]), для Sn  $a = 6.490 \text{\AA}$  (экспериментальное значение  $6.489 \text{\AA}$  [9]). Молекулярно-динамическое моделирование позволило нам исследовать распределение длин связей в сплаве при изменении молярного состава. В соответствии с приближением виртуального кристалла периодический виртуальный кристалл (Ge–Sn) описывается средним потенциалом:

$$V_{(\text{Ge-Sn})}(\mathbf{r}) = \sum_i v(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i), \quad (10)$$

где  $v(\mathbf{r}) = [(1-x)v_{\text{Ge}}(\mathbf{r}) + xv_{\text{Sn}}(\mathbf{r})]$ ,  $v_{\text{Ge}}(\mathbf{r})$  и  $v_{\text{Sn}}(\mathbf{r})$  — соответствующие атомные потенциалы,  $\mathbf{R}_i$  — радиус-вектор  $i$ -го узла решетки. На рис. 3 представлены ре-

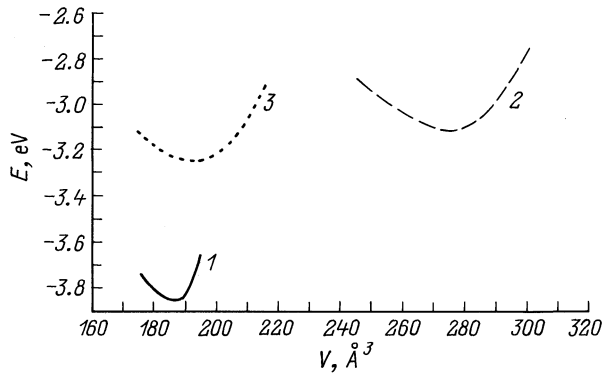


Рис. 2. Зависимость полной энергии  $E$  от объема  $V$  для Ge (1), Sn (2),  $\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}$  (3).

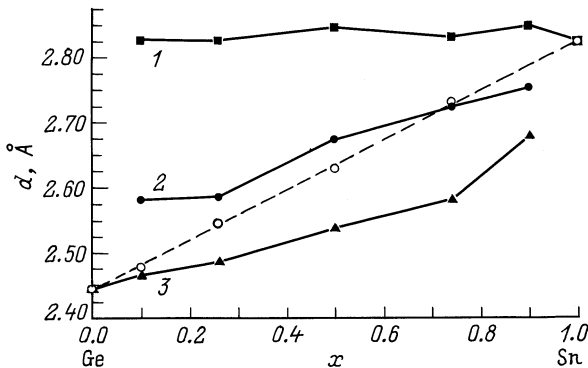


Рис. 3. Распределение длин связей ( $d$ ) Sn-Sn (1), Sn-Ge (2), Ge-Ge (3) в сплаве  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  при 290 К. Штриховая линия соответствует закону Вегарда.

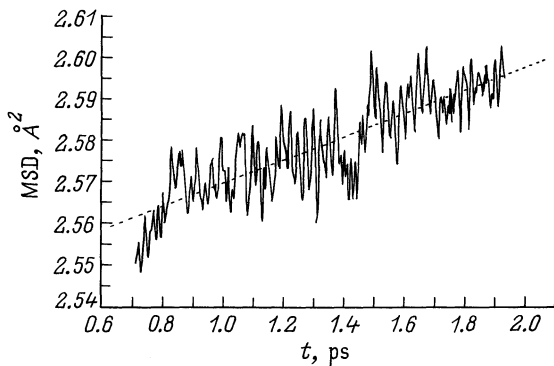


Рис. 4. Среднеквадратическое смещение атомов твердого раствора  $\text{Ge}_{0.74}\text{Sn}_{0.26}$  при 290 К.

зультаты расчетов распределения длин связей  $d$  в сплаве при  $T = 290$  К. Штриховая линия соответствует приближению виртуального кристалла, точки — результатам моделирования. Полученные данные показывают, что закон Вегарда выполняется достаточно хорошо в области концентраций  $x < 0.7$ , в то же время отклонения от него имеют место при  $0.7 < x < 1.0$ .

Среднеквадратичные смещения атомов (MSD) могут быть достаточно просто рассчитаны при помощи соотношения

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle. \quad (11)$$

Результаты моделирования изменения MSD со временем приведены на рис. 4, что свидетельствует о диффузионном характере движения атомов твердого раствора. Однако в области плавления возрастает миграция атомов, связанная с диффузионными эффектами.

Таким образом, простой эмпирический трехчастичный потенциал совместно с методом молекулярной динамики позволяет корректно смоделировать структурные свойства композиционно неупорядоченного твердого раствора замещения Ge-Sn. Это дает возможность глубже понять базисные физические свойства новых перспективных полупроводниковых систем.

## Список литературы

- [1] Ф.Ф. Сизов, Ю.Н. Козырев, В.П. Кладько, С.В. Пляцко, В.М. Огенко, А.П. Шевляков. ФТП, **31**, 922 (1997).
- [2] S. Oguz, W. Paul, T.F. Deutsh, B.-Y. Tsaur, D.V. Murphy. Appl. Phys. Lett., **43**, 848 (1983).
- [3] Ф. Красильник, А.В. Новиков. УФН, **170**, 338 (2000).
- [4] K.A. Mäder, A. Baldereschi, H. von Känel. Sol. St. Commun., **69**, 1123 (1989).
- [5] T. Soma, H. Matsuo Kagaya. Phys. St. Sol. (b), **147**, 109 (1988).
- [6] J. Tersoff. Phys. Rev. B, **39**, 5566 (1989).
- [7] D.W. Brenner. Phys. St. Sol. (b), **217**, 23 (2000).
- [8] F. Benkabou, P. Becker, M. Certier, H. Aourag. Phys. St. Sol. (b), **209**, 223 (1998).
- [9] A. Chen, A. Sher. *Semiconductor alloys: Physics and material engineering* (N.Y., Plenum Press, 1995).
- [10] М. Гулд, Я. Тобочник. *Компьютерное моделирование в физике* (М., Мир, 1990) т. 1.
- [11] Дж. Займан. *Модели беспорядка* (М., Мир, 1982).

Редактор Л.В. Шаронова

## Molecular-dynamics simulation of the structure properties of $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$ solid solutions

V.G. Deibuk, Y.G. Korolyuk

Chernivtsi State University,  
58012 the Chernivtsi, Ukraine

**Abstract** The structure properties of  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x$  solid solutions are investigated within a three-body Tersoff's potential used alongside with the molecular-dynamics simulation scheme. Temperature and concentration dependencies of the pair-distribution functions, the cohesive energy and the bond-length distribution were calculated and it was found good agreement between calculated and experimentally obtained values of lattice constants. The final lattice parameter agreed well with Vegard's law at  $x < 0.7$ .