

ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Методом класичної молекулярної динаміки досліджено структурні властивості твердих розчинів $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$. Показано, що закон Vegard для усередненого параметра ґратки добре виконується.

Structure properties of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ alloys are studied with molecular dynamics simulation. The resulting lattice parameter follows Vegard's law very closely.

Завдяки своїм унікальним властивостям тверді розчини $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ та потрійні системи на їх основі є перспективними матеріалами для створення термоелектричних генераторів, термо- і тензорезисторів, інфрачервоних вікон [1]. Їх структурні властивості вельми цікаві і досліджувались як експериментально, так і теоретично [2,3].

З експерименту відомо, що система $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ формує тверді розчини заміщення в усій області зміни x і тип кристалічного зв'язку у твердих розчинах не змінюється порівняно з чистими Si та Ge. Динаміка енергетичної зонної структури сплаву, що розглядається, досліджувалась нами методом сильного зв'язку, що дало можливість пояснити особливості концентраційної залежності магнітної сприйнятливості [4]. Однак брак експериментальних даних та недосконалість теоретичних моделей зумовили потребу комп'ютерного моделювання таких матеріалів методами Монте-Карло та молекулярної динаміки [5].

Величезний інтерес до моделювання задач молекулярної динаміки, зумовлений його потужними можливостями у вивченні поведінки систем з температурою, кінетики різноманітних процесів, а також у знаходженні положення основного стану комплексних систем з багатьма ступенями вільності. Молекулярна динаміка (МД) є технікою прямого моделювання на атомному рівні. Використовуючи даний метод, можливо визначити майже всі фізичні властивості матеріалу. Однак його застосування до реальних систем обмежене недостатнім знанням міжатомних потенціалів взаємодії.

У даній роботі реалізовано модель чистого Si і Ge, а також композиційно неупорядкованого

сплаву заміщення $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0,7$ і $x=0,4$) методом класичної МД. Наша модель містила $N=216$ часток (атомів), початкове положення яких задавалось у тетраедричних позиціях комірки, сформованої $3 \times 3 \times 3$ елементарними комірками типу алмазу. Використано періодичні умови на границях.

В якості міжатомного потенціалу взаємодії взято двочастинковий модифікований потенціал Ленарда-Джонса [2]:

$$F(r) \cdot \varepsilon = \begin{cases} A(B(r/\sigma)^{-4} - 1) \exp((r/\sigma - 1)^{-1}), & r/\sigma < a \\ 0, & r/\sigma \geq a, \end{cases} \quad (1)$$

де A , B , a – додатні параметри, які визначають характер потенціалу для атома відповідного елемента, ε – глибина потенціалу, σ – визначає віддаль, на якій потенціал дорівнює нулю.

Для Si і Ge нами були підібрані і перевірені такі параметри потенціалу:

$$\text{Si: } A=28, B=1,4, a=1,65 \sigma;$$

$$\text{Ge: } A=3,6, B=1,89, a=1,7 \sigma.$$

Основні величини σ і ε взяті з [6] і становлять:

$$\text{Si: } \sigma=1,91 \text{ \AA}, \varepsilon=3,4723 \cdot 10^{-19} \text{ Дж};$$

$$\text{Ge: } \sigma=1,872 \text{ \AA}, \varepsilon=2,70938 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}.$$

Розміри елементарної комірки визначались із залежності повної енергії системи від об'єму при низьких температурах (близько 0 К) і встановлювались у точках мінімуму повної енергії (рис.1). Аналогічно розраховувався об'єм і для неупорядкованих сплавів заміщення $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$.

Вибраний алгоритм базувався на розв'язку системи рівнянь Ньютона для 216 часток, використовуючи швидкісну форму алгоритму Верле,

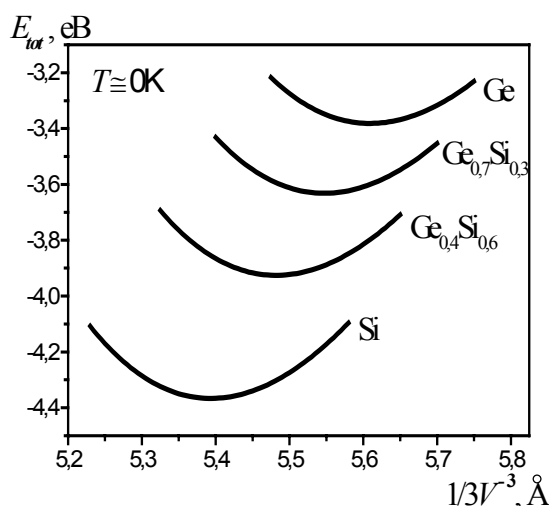


Рис.1. Залежність повної енергії від об'єму комірки для Ge_xSi_{1-x} ($x=0; 0,4; 0,7; 1$).

який є самостартуючим і не веде до накопичення похибок округлення [7]. Крок часу моделювання становив близько 0,5 фемтосекунди. Даний проміжок часу цілком задовольняє умовам збіжності алгоритму Верле.

Контроль за коректністю вибраної моделі і протіканням процесів у системі у методах МД здійснюється за допомогою відслідковування поведінки повної енергії і температури. Отримані результати можна вважати коректними лише тоді, коли повна енергія незмінна, а температура знає незначних флуктуацій. Крім цього контролювалось координаційне число, яке при невисоких температурах (порівняно з температурою плавлення) повинно відповідати кількості найближчих сусідів даної структури. Температура визначалась співвідношенням:

$$T = \frac{1}{3k_B N} \sum_{i=1}^N m_i v^2, \quad (2)$$

де m_i – маси часток, v – їх швидкість.

Для установаження рівноваги нами використовувалось більше двох тисяч кроків усереднень, після чого починали знімати результати. Постійні ґратки сплаву отримані з розрахунку повної енергії E_{tot} як функції об'єму і приведені на рис.2. Так при 300K для Ge за нашими розрахунками $a=5,659 \text{ \AA}$ (експериментальне значення $5,657 \text{ \AA}$ [2]), для Si $a=5,4545 \text{ \AA}$ (експеримент – $5,431 \text{ \AA}$ [2]). МД моделювання дозволило нам розрахувати розподіл довжин зв'язків у сплаві як функцію молярного складу. У відповідності до наближення віртуального кристалу, періодичний віртуальний кристал $\langle Si-Ge \rangle$ описується середнім іонним потенціалом:

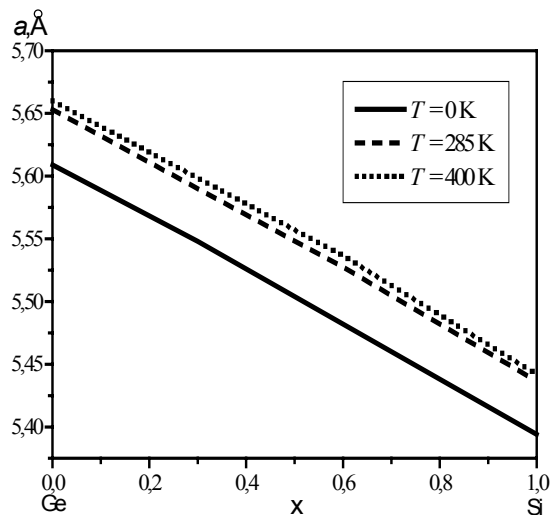


Рис.2. Залежність постійної ґратки від молярної концентрації сплаву Si_xGe_{1-x} при температурах $T=0, 285, 400 \text{ K}$.

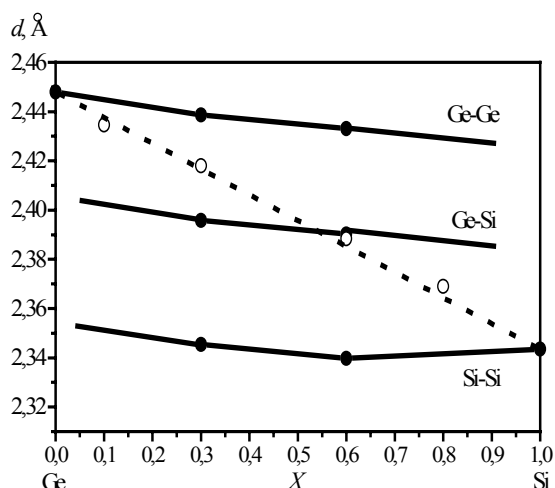


Рис.3. Концентраційна залежність максимумів розподілу довжин зв'язків Ge-Ge, Si-Si, Ge-Si у сплаві Si_xGe_{1-x} .

$$V_{\langle Si-Ge \rangle} = \sum_N v(\vec{r} - \vec{R}), \quad (3)$$

де $v(\vec{r}) = [v_{Si}(\vec{r}) + v_{Ge}(\vec{r})]/2$, v_{Si} , v_{Ge} – іонні потенціали, \vec{r} , \vec{R} – радіус вектор і позиція вузла.

На рис.3 наведено результати обчислень розподілу довжин зв'язків у сплаві при $T=300 \text{ K}$. Пунктирна лінія відповідає наближенню віртуального кристалу, точки – результатам моделювання. Отримані дані показують, що закон Вегарда виконується достатньо добре, що підтверджується експериментально [8].

Середньоквадратичні зміщення (MSD) атомів можуть бути досить просто розраховані за допомогою співвідношення:

$$MSD = \langle |\vec{r}_i(t_2) - \vec{r}_i(t_1)|^2 \rangle, \quad (4)$$

де $\langle \dots \rangle$ означає усереднення по всіх атомах. Результати моделювання MSD для Ge як функції часу приведені на рис.4. Звідси видно, що ґратка є стабільною до температури плавлення, а при температурах вище 1000 К буде спостерігатися міграція атомів, пов'язана з дифузійними ефектами, що пояснює процес плавлення і приводить до росту MSD . У нашому випадку зручно характеризувати поведінку системи за часовою залежністю $MSD(t)$, яка зв'язана з коефіцієнтом дифузії за Ейнштейном:

$$D = \frac{\langle |\vec{r}(t) - \vec{r}(0)|^2 \rangle}{6(t_2 - t_1)} \quad (5)$$

Отримане значення коефіцієнта дифузії $3,024 \times 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ при $T=700 \text{ К}$ не значно відрізняється від експериментального $2,669 \cdot 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$ для Ge [8]. На рис.5 показана залежність коефіцієнта дифузії від температури, оцінена за співвідношенням (5).

Результати комп'ютерного моделювання структурних властивостей напівпровідникового твердого розчину заміщення $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ за допомогою методу молекулярної динаміки добре узгоджуються з відомими експериментальними даними і дозволяють краще зрозуміти базисні фізичні властивості досліджуваних систем.

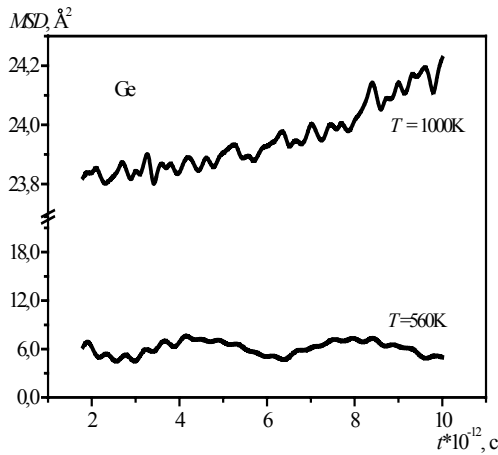


Рис.4. Середнє квадратичне зміщення атомів Ge при $T=560$ та 1000 К .

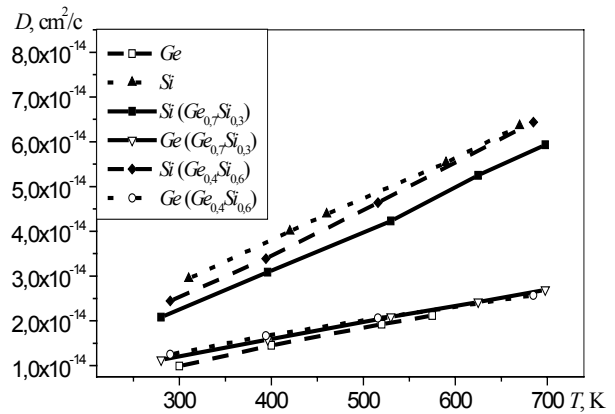


Рис.5. Температурна залежність коефіцієнта дифузії атомів Ge і Si розрахована для $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ ($x=0; 0,4; 0,7; 1$).

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Chen A., Sher A. Semiconductor alloys: Physics and Material Engineering. - N.Y.:Plenum Press. - 1995.
2. Soma T., Kitani Y., Matsuo Kagaya H. Lattice Dynamics and Thermal Properties of Si-Ge Solid Solution // Phys. Stat. Sol. (b). - 1984. - **121**, No. 2. - P.501-504.
3. Дейбук В.Г. Зонна структура нових потрійних напівпровідникових твердих розчинів заміщення $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{Sn}_y$ та $\text{Si}_{1-x-y}\text{Ge}_x\text{C}_y$ // УФЖ. - 1996. - **41**, №10. - С.954-957.
4. Дейбук В.Г., Курек И.Г., Мельничук С.В., Шаховцова С.И. и др. Закон дисперсии и магнитная восприимчивость твердых растворов $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$. - Киев, 1988. - (Препр. / Институт физики АН УССР: №23).
5. Gironkcoli S., Giannozzi P. Structure and Thermodynamics of $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$ Alloys from *Ab Initio* Monte Carlo Simulations // Phys. Rev. Lett. -1991. - **66**, No.16. - P.2116-2119.
6. Stillinger F.H., Thomas A.W. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon // Phys. Rev.B. -1985. - **31**, No. 8. - P.5262-5271.
7. Гулд М., Тобочник Я. Компьютерное моделирование в физике: В 2т. - М.: Мир, 1990. - Т.1
8. Баранский П.И., Клочков В.П., Потыкевич И.В. Полупроводниковая электроника. - Киев: Наукова думка, 1975.
9. Tersoff J. Modeling solid-state chemistry: Interatomic potentials for multicomponent system // Phys. Rev. B. - 1989. - **39**, No. 8. - P.5566-5568.