

Effect of Cooling Rate on Microstructures during Solidification of Liquid Ge

Chang-yin Zhu¹, Quan Xie^{2,*}, Ting-hong Gao²

¹college of materials and metallurgy, Guizhou University, Guizhou, China

²College of science, Guizhou University, Guizhou, China

Email:zhu.changyin@qq.com, qxie@gzu.edu.cn

Abstract: A molecular dynamics simulation has been performed on the solidification process of liquid metal Ge by adopting the Stillinger-Weber potentials at three different cooling rates. Through the pair correlation function, bond-type index method, self-diffusion coefficient $D(T)$, the microstructures have been analyzed during rapid solidification processes. It is found that random network amorphous solids are formed at the cooling rate of 1×10^{12} K/s, 1×10^{13} K/s and 1×10^{14} K/s. The influence of cooling rate on the system is only shown under 1000K. At lower cooling rate, the bond angle, coordination number and bond type are more close to the crystal structure of Ge, and crystallization occurs more obvious.

Keywords: liquid metal Ge; Stillinger-Weber potential; solidification process; molecular dynamics simulation;

冷速对液态 Ge 凝固过程中微观结构的影响

朱长银¹, 谢泉², 高廷红²

¹贵州大学材料与冶金工程学院, 贵阳, 中国, 550025

²贵州大学理学院, 贵阳, 中国, 550025

Email:zhu.changyin@qq.com, qxie@gzu.edu.cn

摘要: 本文采用 Stillinger-Weber 势对液态金属 Ge 在三个不同冷速下的凝固过程进行了分子动力学模拟, 并运用对相关函数、键角分布函数、扩散系数、HA 键型指数等分析方法对液态 Ge 凝固过程中的微观结构演变进行了分析。结果表明: 在 10^{12} K/s、 10^{13} K/s、 10^{14} K/s 三种冷速条件下, 得到的都是非晶态 Ge, 从扩散系数的变化可以看出, 在 1000K 以下, 冷速对系统的影响才逐渐显现出来。从双体分布函数、键角分布函数、HA 键型随冷速的变化可以得出, 冷速越慢, 系统越有序。

关键词: 液态 Ge; Stillinger-Weber 势; 凝固过程; 分子动力学模拟;

1 引言

金属 Ge 是一种重要的半导体材料, 近年来, 锗在红外光学、光导纤维、催化剂、医药、原子能等领域应用广泛, 要深入理解金属元素 Ge 的宏观性能与微观结构的关系, 研究 Ge 凝固过程中微观结构的变化, 十分必要。然而在目前的实验条件下, 对于液态金属的凝固过程很难实现微观跟踪研究。随着计算机技术的飞速发展, 采用计算机模拟液态金属的快速凝固过程, 可以获得目前在实验上尚无法得到的微观结构演变的信息, 近几年来在结构分析方面已经取得许多重要的研究进展^[1-3]。半导体材料锗, 原子之间的作用势比较复杂, 每个锗原子与周围四个原子形成共价键, 共价键不仅具有大小, 而且具有方向, 因此传统的两体势函数并不适合模拟锗。

1985 年, Stillinger 和 Weber 提出可以模拟 Si, Ge 的 Stillinger-Weber 势^[4], Stillinger-Weber 势在模拟液态和非晶态 Ge 的分布函数, 静态结构因子^[5-10]等方面和实验结果符合的较好。1988 年, Tersoff 提出了 Tersoff 势^[11], 进一步丰富和发展了 Si, Ge 的模拟。2000 年, J. K. Bording^[12]用 Tersoff 势模拟了 Ge 快速凝固过程, 但是迄今为止, 还没有用 Stillinger-Weber 势模拟冷速对 Ge 的快速凝固过程影响的报道。本文采用分子动力学模拟方法, 选用 Stillinger-Weber 势, 对不同冷速下液态 Ge 的凝固过程进行模拟, 并采用对相关函数, 扩散系数, 键角分布函数和 HA 键型指数法等分析方法, 对不同冷速条件下的微观结构变化进行比较, 研究冷速对 Ge 凝固过程的影响。

2 模拟条件和方法

模拟的条件为,把8000个Ge原子放入具有周期性边界条件的正方体盒子中,势函数选用适合模拟液态和非晶态结构的Stillinger-Weber势,参数见文献[10]。用velet积分法,NPT系综,模拟的时间步长为1fs。首先让整个系统在2500K时等温运行100000步,即运行100ps,使系统达到平衡态。然后分别以 10^{12} K/s、 10^{13} K/s、 10^{14} K/s的冷速,将系统从2500K冷却至200K,每隔100K记录一次原子的空间坐标,并在该温度点等温运行600步,以测量系统在该温度下的结构组态,采用对相关函数,扩散系数,键角分布函数和HA键型指数法对微观结构进行分析。

3 模拟结果与分析

3.1 对相关函数

对相关函数(pair correlation function, PCF)是用来描述液态和非晶态结构的一种重要方法,其表达式如下^[13]:

$$g(r) = \frac{1}{N\rho} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(r - r_j + r_i) \right\rangle \quad (1)$$

$$\rho = N/V \quad (2)$$

其中N为原子的总数,V为系统的体积, $g(r)$ 表示距离某原子为r处出现其他原子的几率, $g(r)$ 可以反映系统中所有原子的分布情况。

为了检验模拟结果的可靠性,本文将在2500K时模拟得到液态Ge的对相关函数和液态Ge的中子散色^[14]结果相比较,如图1所示,对相关函数第一峰的位置和峰的高度都与实验值符合的很好,整体的变化趋势相当一致。这就说明本文选用的势函数基本符合客观实际,模拟所获得的其它结果也具有一定的可靠性。

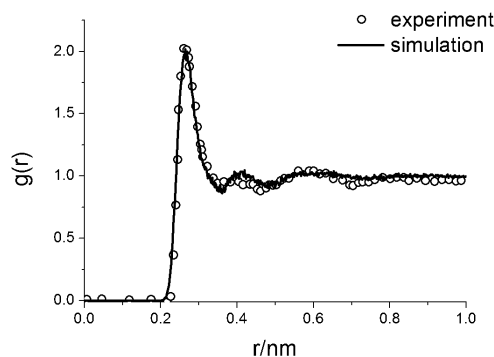


Figure 1. Comparison pair correlation function $g(r)$ of liquid and experiment

图 1. 液态 Ge 对相关函数 $g(r)$ 与实验值的比较

为了分析冷速对Ge凝固过程中 $g(r)$ 的影响,图2给出了三种冷速在200K时的 $g(r)$ 。由图可知,在200K时,第二峰分裂为两个次峰,且是前低后高,对相关函数的第二峰发生分裂是非晶态结构的典型特征,由图2可知,三种冷速得到的都是非晶态锗,第一峰峰值的位置是2.5Å,第二峰分裂的前峰位置大约是3.4Å,后峰位置是4.0Å。第一峰和第二峰后峰的峰值高度随冷速的减慢而升高,而第二峰前峰的峰值高度随冷速的减慢而降低。晶态锗的最近邻原子距离是2.5Å,次近邻原子距离是4.0Å。由此可知,冷却速率越慢,系统冷却时间越长,系统结构越向晶态结构靠近。

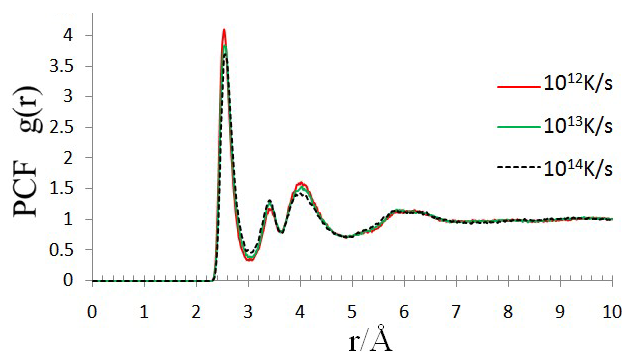


Figure 2. pair correlation function at 200K for three cooling rates
图 2. 200K 时三种冷速的对相关函数

配位数是最近邻原子的平均数,可以由下列公式求得^[15]:

$$N_c = \int_0^{r_c} \rho \times 4\pi r^2 g(r) dr \quad (3)$$

由上式可知, N_c 的大小与截断距离的选择密切相关, r_c 是第一个最小值所对应的距离,本文选择 r_c 为3.01Å。计算以 10^{12} K/s、 10^{13} K/s、 10^{14} K/s冷速得到的 N_c 依次为4.4025、4.4563、4.4990。由计算结果可以看出,冷速越慢,配位数越接近晶体结构的配位数4。

3.2 键角分布函数

键角是共享同一个原子的两个键之间的角度,晶态锗的键角是 $109^\circ 28'$,本文所得键角分布函数采用的截断距离是3.01Å,即为 $g(r)$ 第一谷的位置,图3是以三种不同冷速得到的非晶态锗,在200K时的键角分布,从图3可知,键角分布函数的主峰在 $100^\circ - 120^\circ$ 之间,表明非晶态Ge中依然存在着大量的四面体结构。冷速越慢,键角分布函数的峰越尖锐,键角越集中于 $109^\circ 28'$ 。

3.3 扩散系数的变化

原子位移平方的平均值称为均方位移,其表达式如下^[9,15]:

$$R(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |r_i(t) - r_i(0)|^2 \quad (4)$$

其中 $r_i(t)$ 表示时间 t 时粒子 i 的位置,均方位移随时间的变化表征了液态金属原子的扩散行为,可以通过均方位移判断系统是否为液态。

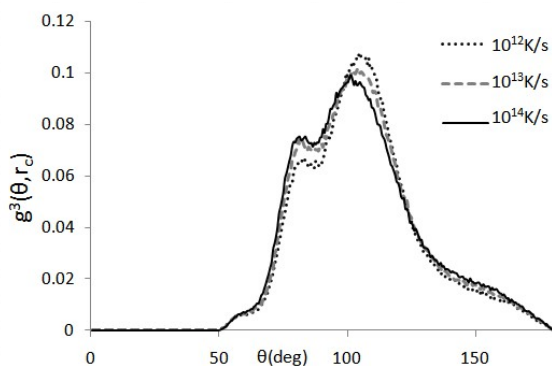


Figure 3. Bond angle distribution function at 200K for three cooling rates

图 3 200K 时不同冷速的键角分布函数

根据爱因斯坦的扩散定律,原子均方位移 $R(t)$ 与原子自扩散系数 D 有如下简单关系^[13]:

$$D = \frac{R(t)}{6t} \quad (5)$$

当 t 值较大时,均方位移对时间曲线的斜率即为 $6D$ 。在2500K-200K之间,每隔100K等温运行0.6ps,计算系统运行过程中的均方位移。在0.2ps-0.6ps之间,用一元线性回归计算扩散系数 $D(t)$ 。

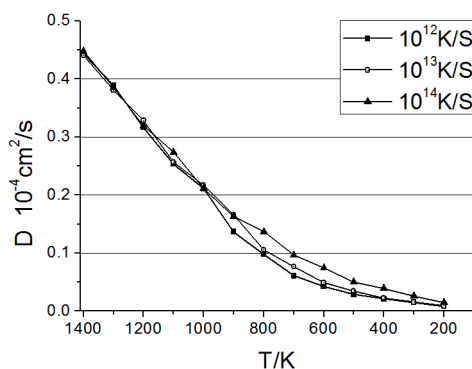


Figure 4. Change in diffusion coefficient for three cooling rates

图 4. 三种冷速下扩散系数的变化

由图4可见,在1000K以上,扩散系数与温度呈线性变化,温度越高,扩散系数越大,三种不同冷速的扩散

系数基本相同,说明在1000K以上系统没有完全固化。在1000K及以下,扩散系数变化减慢,冷速对扩散系数的影响也逐渐体现出来,在相同温度下,冷速越慢扩散系数越小,扩散系数小于 $0.1 \times 10^{-4} \text{cm}^2/\text{s}$ 时^[16],可视为系统已经固化,由下图可知,在800K时, 10^{13}K/s , 10^{12}K/s 两种冷速的系统可视为固化,而冷速为 10^{14}K/s 的系统到700K时才凝固。

3.4 键型的变化

HA 键型指数法是分析液态和非晶态结构的一种重要方法。Honeycutt 和 Andersen 用四个指数 $ijkl$ 来描述某一对原子与其共用的近邻原子的键合状态^[17],其中 i 代表所考察的两个原子本身的成键关系, $i=1$ 为成键, $i=2$ 为未成键; j 代表该两原子的共有最近邻原子数; k 代表共有最近邻原子之间的成键数;要唯一的表示某种结构,仅用前三个指数是不够的,所以对于前三个指数相同而结构不同的状态用第四个指数来区分。图 5 列出了系统中 2500K 时出现的四种键型结构。可以看出,2211 键和 1201 键代表了同一种结构,差别在于目标原子对的选择不一样。

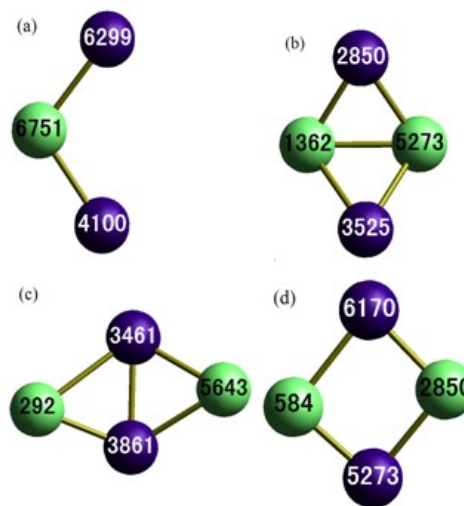


Figure 5. The geometry of HA bond-type in liquid Ge: (a) 2101; (b) 2211; (c) 1201; (d) 2201

图 5. 液态锗中存在的基本键型结构: (a) 2101 键; (b) 2211 键; (c) 1201 键; (d) 2201

图6所示为三种冷速下200K时得到的非晶锗相对键型数目和2500K时液态锗的相对键型数目的比较,由图可知在2500K,系统处于高温液态,包含64%的2101键型和20%的2201键型,1201和2211键型也都接近10%。然而,在200K时只有2101键型占主导,保留少量2201键型,1201和2211键型几乎消失。这种变化说明1201和2211键型所代表的结构,在凝固过程中,由于其键角发

生变化,从而转化为晶体结构的2101键型结构。同时还可以看到,冷却速率越慢,2101键所占的比率越高,而2201键所占的比例越低。晶态锗是金钢石结构,只含有2101键,进一步说明冷速越低,所得到的系统结构越接近于金钢石结构。

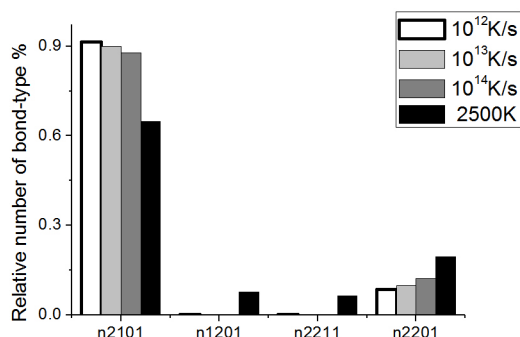


Figure 6. HA bond-type at 200K for three cooling rates

图 6. 不同冷速下 200K 时的键型分布

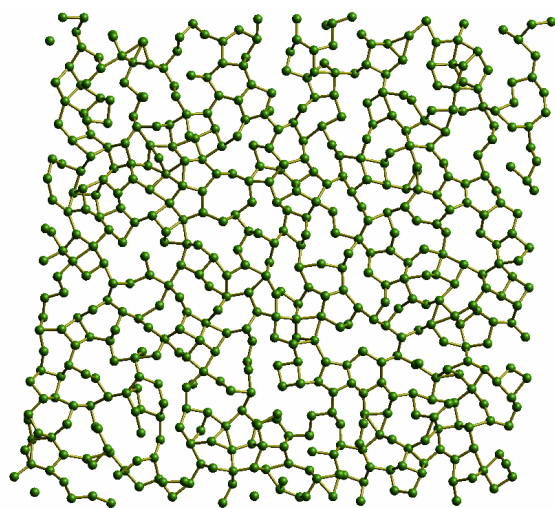


Figure 7. 2D section diagram plane at 200K for the cooling rate of 10^{12} K/s

图 7. 10^{12} K/s 冷速下 200K 时的系统截面图

为了深入了解原子在系统中的总体排列方式,图7展现了系统在 10^{12} K/s冷速下200K时的截面图。可以看到,系统中只有短程有序结构,而没有长程有序结构,其中原子的堆砌杂乱无章,但是原子之间又很容易链接在一起构成网络状的结构。说明在这样的冷速条件下,系统形成的是无规网络结构的非晶态固体。

4 结论

根据对不同冷速条件下液态Ge快速凝固过程模拟结果的分析讨论,可得出以下结论:以 10^{12} K/s、 10^{13} K/s、 10^{14} K/s三种冷速,系统都形成无规网络状的非晶态固体。从双体分布函数、配位数、键角分布函数、

HA键型与冷速的关系可以得出,冷速越慢,系统结构越有序,越接近于Ge的晶体结构。其原因是:非晶态Ge的制备,其基本过程就是使过剩的自由能被短暂地冻结在系统中,因此非晶态Ge在热力学上是不稳定的。冷速越慢,冷却时间越长,系统更容易向稳定相转变,就是晶化,因此要得到非晶态Ge冷速必须足够快。

References (参考文献)

- [1] Yi Xue-Hua, Liu Rang-Su, Tian Ze-an. Simulation study of effect of cooling rate on evolution of microstructures during solidification of liquid metal Cu[J]. Chin. Phys. Soc, 2006, 55(10): 5386-5393.
易学华, 刘让苏, 田泽安等冷速对液态金属 Cu 凝固过程中微观结构演变影响的模拟研究[J]. 物理学报, 2006, 55(10): 5386-5393.
- [2] Zhang Hai-Tao, Liu Rang-Su, Hou Zhao-Yang. A simulation study for the effects of cooling rate on evolution of microstructures during solidification of liquid metal Ga[J]. Chin. Phys. Soc, 2006, 55(5): 2409-2417.
张海涛, 刘让苏, 侯兆阳等. 冷速对液态金属 Ga 凝固过程中微观结构演变影响的模拟研究[J]. 物理学报, 2006, 55(5): 2409-2417.
- [3] Yi Xue-hua, Liu Rang-su, Tian Ze-an. Formation and evolution properties of clusters in liquid metal copper during rapid cooling processes [J]. Met. Soc. China, 2008, 18: 33-39
- [4] F. H. Stillinger and T. A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon[J]. Phys Rev B. 1985, 31(8): 5262-5272.
- [5] K. Ding, H. C. Andersen. Molecular-dynamics simulation of amorphous germanium[J]. Phys. Rev. B, 1986, 34(10): 6987-6991.
- [6] Koga J, Okumura H, Nishio K. Simulation analysis of the local structure in liquid germanium under pressure[J]. Phys. Rev. B, 2002, 66: 064211.
- [7] S. Munejiri, T. Masaki, T. Itami. Static and dynamics structure and atomic dynamics of liquid Ge from first-principles molecular-dynamics simulations[J]. Phys. Rev. B, 2008, 77, 014206: 1-12.
- [8] Jeng-Da Chai, D. Stroud, J. Hafner. Dynamic structure factor of liquid and amorphous Ge from ab initio simulations[J]. Phys. Rev. B, 2003, 67, 104205: 1-10.
- [9] V. Hugouvieux, E. Farhi, M. R. Johnson. Structure and dynamics of l-Ge: Neutron scattering experiments and ab initio molecular dynamics simulations[J]. Phys. Rev. B, 2007, 75, 104208: 1-9.
- [10] M. Posselt, A. Gabriel. Atomistic simulation of amorphous germanium and its solid phase epitaxial recrystallization[J]. Phys. Rev. B, 2009, 80, 045202: 1-12.
- [11] J. Tersoff. Empirical interatomic potential for silicon with improved elastic properties[J]. Phys. Rev. B, 1988, 38(14): 9902-9905.
- [12] J. K. Bording. Molecular-dynamics simulation of Ge rapidly cooled from the molten state into the amorphous state[J]. Phys. Rev. B, 200, 62(11): 7103-7109.
- [13] J. P. Hansen, I. R. McDonald. Theory of Simple Liquids[M]. (Academic, New York, 2006)
- [14] P. S. Salmon. A neutron diffraction study on the structure of liquid germanium[J]. J. Phys. F: Met. Phys. 1988, 18: 2345-2352
- [15] R. V. Kulkarni, W. G. Aulbur, D. Stroud. Ab initio molecular-dynamics study of the structural and transport properties of liquid germanium[J]. Phys. Rev. B, 1997, 55(11): 6896-6903.
- [16] W. Yu, Z. Q. Wang and D. Stroud. Empirical molecular-dynamics study of diffusion in liquid semiconductors[J]. Phys. Rev. B, 1996, 54(19): 13946-13954.
- [17] J. D. Honeycutt, H. C. Andersen. Molecular Dynamics Study of Melting and Freezing of Small Lennard-Jones Clusters[J]. J. Phys. Chem. 1987, 91: 4950-4963.