

# 分子动力学方法研究硅锗超晶格的弛豫过程\*

陈智辉, 俞重远, 芦鹏飞, 刘玉敏, 王永钢

(北京邮电大学 a. 光通信与光电子学研究院; b. 光通信与光波技术教育部重点实验室, 北京 100876)

**摘要:** 采用分子动力学方法, 结合 Tersoff 经验势模型, 研究了 Si/Ge/Si 和 Ge/Si/Ge 结构的弛豫过程中的晶格常数变化, 原子均方位移变化, 原子总势能及振动光谱的变化. 充分弛豫之后, Si/Ge/Si 结构横向拉伸, 纵向压缩; 而 Ge/Si/Ge 结构横向和纵向都压缩, 且纵向压缩幅度大, 弛豫时间长. 原子总势能和原子均方位移在系统达到平衡后达到恒定值, 且总势能低于初始势能. 振动光谱逐渐衰减且由于 Ge/Si/Ge 结构弛豫后结晶度及对称性差, 引起振动谱峰值大, 频率变化范围大, 频谱宽且附加峰多, 谱带形状不稳定.

**关键词:** 半导体材料; 硅锗超晶格; 分子动力学方法; 弛豫; Tersoff 势; 振动光谱

**中图分类号:** TN304.055

**文献标识码:** A

## 0 引言

量子阱半导体激光器作为光通信的光源, 在改善激光器的光电和温度特性方面有显著的优点, 其有源区由多层超晶格材料构成. 硅锗超晶格是制作量子阱激光器的重要材料, 而且由于它与硅工艺有较好的兼容性从而具有广阔的应用前景<sup>[1]</sup>. 文献[2-3]对半导体超晶格的光特性做了深入的研究.

很多方法可以计算光电子材料的结构性质<sup>[4-5]</sup>. 分子动力学方法是按照原子间相互作用势来决定原子的运动, 从而揭示决定物质宏观性质的微观机制. 用它来研究物质的原子运动方式、力学性质、热学性质、输运性质等多个方面, 在物理学、材料科学、生命科学等领域获得许多成果<sup>[6-8]</sup>. 分子动力学方法在模拟材料原子间相互作用方面的优势尤为突出. 用此方法模拟超晶格的弛豫过程可以方便地得到许多在实验中无法获得的微观细节. Tersoff 势可以很准确地模拟 Si-Si, Si-Ge, Ge-Ge 原子间的作用<sup>[9]</sup>.

本文采用分子动力学方法, 结合 Tersoff 经验势, 对 Si/Ge/Si 和 Ge/Si/Ge 超晶格结构的弛豫过程进行了研究, 并分析了弛豫过程中晶格常数, 原子均方位移, 原子总势能及振动光谱的变化规律.

## 1 模拟原理及模型

分子动力学模拟的首要条件就是已知原子间的相互作用势模型. 相互作用势的选择直接影响着模

拟结果的准确性. 本文的相互作用势模型由公式 (1)~(7) 决定.

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} V_{ij}, V_{ij} = f_c(r_{ij}) [f_R(r_{ij}) + b_{ij} f_A(r_{ij})] \quad (1)$$

$$f_R(r_{ij}) = A_{ij} \exp(-\lambda_{ij} r_{ij}), f_A(r_{ij}) = -B_{ij} \exp(-\mu_{ij} r_{ij}) \quad (2)$$

$$f_c(r_{ij}) = \begin{cases} 1, & r_{ij} < R_{ij} \\ \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \cos[\pi(r_{ij} - R_{ij}) / (S_{ij} - R_{ij})], & R_{ij} < r_{ij} < S_{ij} \\ 0, & r_{ij} > S_{ij} \end{cases} \quad (3)$$

$$b_{ij} = \chi_{ij} (1 + \beta_i^n \zeta_{ij}^n)^{-1/2n}, \zeta_{ij} = \sum_{k \neq i, j} f_c(r_{ik}) \omega_{ik} g(\theta_{ijk}) \quad (4)$$

$$g(\theta_{ijk}) = 1 + c_i^2 / d_i^2 - c_i^2 / [d_i^2 + (h_i - \cos \theta_{ijk})^2] \quad (5)$$

$$\lambda_{ij} = (\lambda_i + \lambda_j) / 2, \mu_{ij} = (\mu_i + \mu_j) / 2 \quad (6)$$

$$A_{ij} = (A_i A_j)^{1/2}, B_{ij} = (B_i B_j)^{1/2}, R_{ij} = (R_i R_j)^{1/2}, S_{ij} = (S_i S_j)^{1/2} \quad (7)$$

式中  $i, j, k$  为系统中原子标记.  $r_{ij}$  是  $ij$  原子间键长,  $\theta_{ijk}$  是  $ij$  和  $ik$  键之间的键角.

表1 Si, Ge的Tersoff势参量<sup>[9]</sup>

	Si	Ge
$A$ / eV	$1.8308 \times 10^3$	$1.769 \times 10^3$
$B$ / eV	$4.7118 \times 10^2$	$4.1923 \times 10^2$
$\lambda$ / nm <sup>-1</sup>	24.799	24.451
$\mu$ / nm <sup>-1</sup>	17.322	17.047
$\beta$	$1.1000 \times 10^{-6}$	$9.0166 \times 10^{-7}$
$n$	$7.8734 \times 10^{-1}$	$7.5627 \times 10^{-1}$
$c$	$1.0039 \times 10^5$	$1.0643 \times 10^5$
$d$	$1.6217 \times 10^1$	$1.5652 \times 10^1$
$h$	$-5.9825 \times 10^{-1}$	$-4.3884 \times 10^{-1}$
$R$ / nm	0.27	0.28
$S$ / nm	0.3	0.31
$\chi_{Si-Ge} = 1.00061$		

分子动力学模拟方法往往用于研究大块物质的性质, 而实际计算模拟不可能在几乎是无穷大的系统中进行. 为了将有限体积内的模拟, 扩展到真实大系统, 通常采用周期性边界条件<sup>[10]</sup>, 构造出一个准无

\*国家自然科学基金(60644004)与国家“973”重点基础研究发展计划(2003CB314901)资助  
Tel: 010-62281490 Email: yuzhongyuan30@gmail.com  
收稿日期: 2008-11-02

穷大的体积来更精确地代表宏观系统. 周期性边界条件的表示形式为

$$A(x) = A(x + nl) \quad (8)$$

式中 $A$ 为任意可观测量,  $n$ 为任意整数. 这个边界条件就是使基本分子动力学元胞完全等地重复无穷多次. 模拟中分子动力学初始元胞是边长 $3a$ 的立方体盒子 ( $a$ 为金刚石结构Si或Ge晶格常数), 如图1. 由金刚石结构Si层和Ge层交替排列的三层结构是SiGe超晶格结构的基本单元<sup>[11]</sup>, Si/Ge/Si结构按照Si金刚石结构的晶格常数初始化, Ge在 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向处于被挤压的状态, Ge/Si/Ge结构按照Ge金刚石结构的晶格常数初始化, Si在 $x$ 、 $y$ 、 $z$ 方向处于被拉伸的状态. 通过周期性边界条件可以扩展为宏观的体材料.

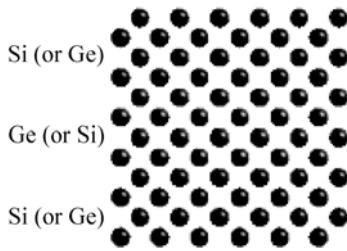


图1 Si/Ge/Si或Ge/Si/Ge三层结构侧视图

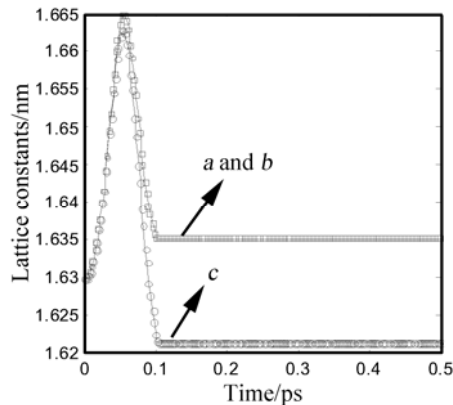
Fig. 1 Structure of a trilayer lattice of Si/Ge/Si or Ge/Si/Ge system

为了研究晶格常数等物理量的变化规律, 模拟采用了NTP系综; 为了精确描述弛豫过程, 运动方程的积分采用Gear方法, 步长取0.1 fs, 总弛豫时间为0.5 ps.

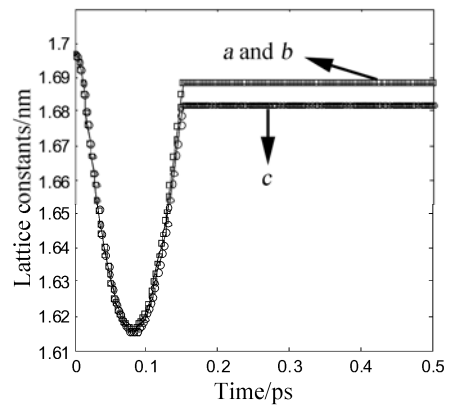
## 2 结果和讨论

### 2.1 晶格常数变化

在 NTP 系综中, 弛豫过程其实就是改变系统体积的过程, 具体就反映在晶格常数的变化上. 由于结构中存在应变, 各原子受到其他原子的引力或斥力而运动.



(a) Si/Ge/Si structure



(b) Ge/Si/Ge structure

图2 Si/Ge/Si或Ge/Si/Ge结构的晶格常数变化  
Fig.2 Time evolution of the lattice constant of Si/Ge/Si or Ge/Si/Ge structures

图 2 中, 在充分弛豫之后, Si/Ge/Si 结构横向拉伸,  $a$  和  $b$  由初始的 1.630 nm 增大为 1.635 nm; 纵向压缩,  $c$  由初始的 1.630 nm 减小为 1.622 nm; 而 Ge/Si/Ge 结构横向和纵向都压缩,  $a$  和  $b$  由初始的 1.697 nm 减小为 1.688 nm,  $c$  由初始的 1.697 nm 减小为 1.682 nm, 纵向压缩幅度大, 并且 Ge/Si/Ge 结构弛豫时间长. 晶格常数的改变可以引起阱间电子态耦合程度的改变, 并且改变能级进而影响材料的发光特性.

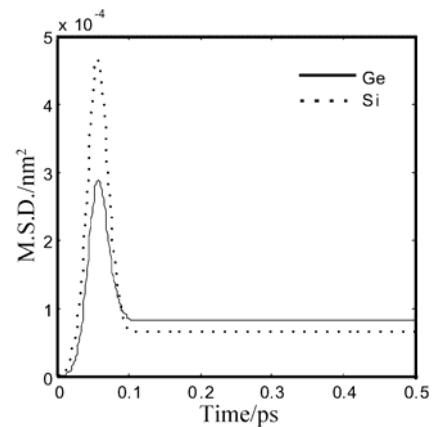
### 2.2 均方位移变化

均方位移(MSD)随时间变化, 用来表征原子的扩散行为, 是研究材料输运性质的重要物理量.

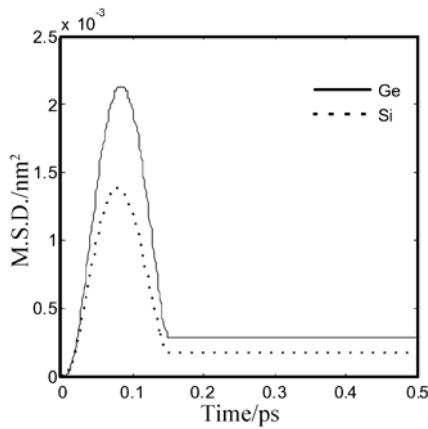
$$L_{MSD} = \langle |r(T) - r(0)|^2 \rangle \quad (9)$$

式中,  $r(0)$ 为原子在初始时刻的坐标;  $r(T)$ 为原子在  $T$  时刻的坐标.

图 3 看出, 原子均方位移在开始阶段振幅较大, 充分弛豫后, 均方位移保持不变. Si/Ge/Si 结构弛豫的初始阶段 Si 原子的均方位移大, 运动剧烈; 但到后期 Si 原子均方位移小于 Ge 原子, 说明 Ge 原子偏离初始位置的幅度大.



(a) Si/Ge/Si structure



(b) Ge/Si/Ge structure

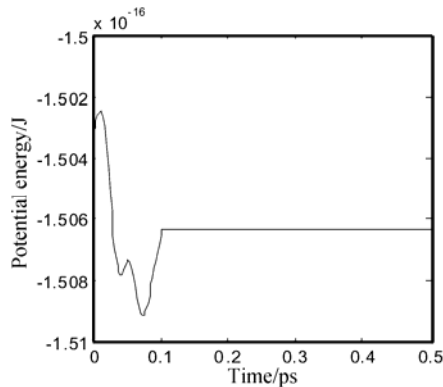
图3 Si/Ge/Si或Ge/Si/Ge结构中原子均方位移变化

Fig.3 Time evolution of the MSD of atoms in the Si/Ge/Si or Ge/Si/Ge structures

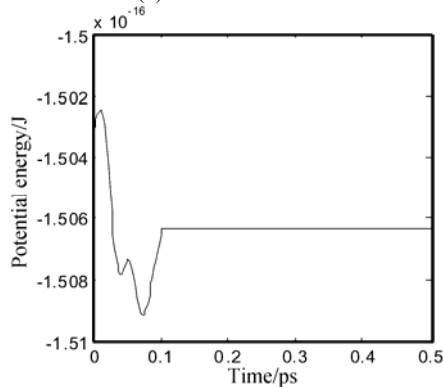
Ge/Si/Ge 结构弛豫过程中 Ge 原子的均方位移一直大于 Si 原子. 整个弛豫过程中, Ge/Si/Ge 结构中原子的扩散位移比 Si/Ge/Si 结构中原子的扩散位移大一个数量级, 原子运动幅度大. 总之, 外层原子弛豫时运动剧烈, Ge 原子最后偏离初始位置幅度大.

### 2.3 系统势能变化

材料研究中, 势能的变化体现着材料状态的稳定程度. 总势能越低, 系统越稳定.



(a) Si/Ge/Si structure



(b) Ge/Si/Ge structure

图4 Si/Ge/Si或Ge/Si/Ge结构系统总势能变化

Fig. 4 Time evolution of the potential of the Si/Ge/Si or Ge/Si/Ge systems

当原子间距很小时, 排斥势起主要作用, 所以由式(2)得出势能的变化趋势与晶格常数变化趋势相反. 如图4, Si/Ge/Si 系统势能先减小后增大,

Ge/Si/Ge 系统势能先增大后减小. 充分弛豫之后, 原子在平衡位置处振动, 系统势能达到稳定值, 且比初始势能小, 说明系统达到了稳定状态. 初始弛豫阶段由于原子均方位移变化较大, 所以原子间距变化较大, 势能变化剧烈.

### 2.4 原子振动光谱

在本文的模拟中, 当粒子速度由  $t_0$  时刻的  $v(t_0)$  变为  $t_0+t$  时刻的  $v(t_0+t)$ , 速度自相关函数取速度矢量  $\langle v(t_0+t) \cdot v(t_0) \rangle$  的算术平均. 再由维纳-定理, 通过求速度自相关函数的傅里叶变换得到原子的振动光谱, 所反映的信息和非弹性中子散射实验得到的信息类似<sup>[10]</sup>.

$$S(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \langle v(t) \cdot v(0) \rangle \cos(\omega t) dt \quad (10)$$

$S(\omega)$  取决于振动频率.  $\omega$  是波数 ( $\text{cm}^{-1}$ ). 材料的振动光谱可以反映出材料结构的晶态特性及对称性等有用信息.

各原子在平衡位置附近作相对运动, 原子振动的能量与红外射线的光量子能量正好对应, 因此当发生振动能级跃迁时, 就可以发射红外光谱. 大多数半导体材料的基频吸收带出现在中红外光区.

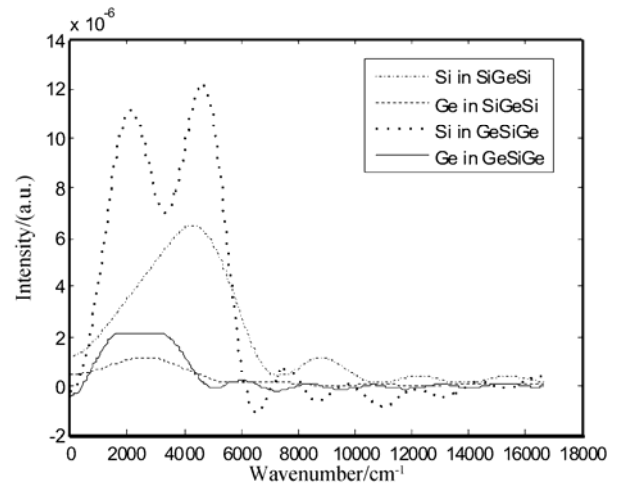


图5 三层结构中原子的振动光谱

Fig.5 Vibrational spectra of the atoms in the trilayer lattice

图5中, 振动光谱在  $1000 \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$  波数范围有明显的峰值, 与实验测得硅锗的红外光谱吸收范围一致. 超过  $6000 \text{ cm}^{-1}$  波数, 振动光谱逐渐衰减. Si 比 Ge 的振动光谱峰值大, 而 Ge/Si/Ge 结构中的原子振动光谱峰值比 Si/Ge/Si 结构中对应的峰值大. Ge/Si/Ge 结构振动光谱频率变化范围较大, 即频谱展宽, 且附加峰多, 谱带形状不稳定. 这是由于 Ge/Si/Ge 结构弛豫过程中结晶度及对称性较差.

## 3 结论

采用分子动力学方法, 结合 Tersoff 经验势模型,

研究了 Si/Ge/Si 和 Ge/Si/Ge 结构的弛豫过程中的晶格常数变化,原子均方位移变化,原子势能及振动光谱的变化.充分弛豫之后, Si/Ge/Si 结构横向拉伸,纵向压缩;而 Ge/Si/Ge 结构横向和纵向都压缩,且纵向压缩幅度大,弛豫时间长.原子总势能和原子均方位移在系统达到平衡后达到恒定值,且总势能低于初始势能.振动光谱逐渐衰减, Ge/Si/Ge 结构振动谱峰值增大,频率变化范围增大且附加峰增多,谱带形状不稳定.这都是由于 Ge/Si/Ge 结构弛豫后结晶度及对称性差.

#### 参考文献

- [1] HUANG Shi-hua. Band-to-band absorption edges study of Si/Ge quantum wells[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(11): 1676-1679. 黄仕华. 锗硅量子阱结构带间吸收边研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(11): 1676-1679.
- [2] LI Wen-bing, ZHAO Guo-zhong, WANG Fu-he, *et al.* Intersubband transition optical absorption of semiconductor superlattice[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(1): 61-64. 李文兵, 赵国忠, 王福合, 等. 半导体超晶格子带间跃迁光吸收理论研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(1): 61-64.
- [3] TANG Bing-shu, SHEN Tin-gen, WANG Gang, *et al.* Research on transmission spectra of superlattice with multilayer two-dimensional photonic crystal[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(5): 948-951. 汤炳书, 沈延根, 王刚. 二维光子晶体层状超晶格透射特性研

- 究[J]. 光子学报, 2008, **37**(5): 948-951.
- [4] LIU Yu-min, YU Zhong-yuan, REN Xiao-min. Self-organized GaN/AlN hexagonal quantum-dots: strain distribution and electronic structure[J]. *Chin Phys B*, 2008, **17**(09): 3471.
- [5] LI Long, SHI Peng, HOU Xun, *et al.* Thermal deformation of a rectangle Nd-ion doped laser crystal by high power diode laser end-pumped[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(4): 499-503. 李隆, 史彭, 侯洵, 等. 高功率半导体激光端面泵浦方形掺 Nd<sup>3+</sup> 离子激光晶体热形变研究[J]. 光子学报, 2006, **35**(4): 499-503.
- [6] SUN Xiao-wei, CHU Yan-dong, LIU Zi-jiang, *et al.* Molecular dynamics study on the structural and thermodynamic properties of the zinc-blende phase of GaN at high pressures and high temperatures[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **54**(12): 5830-5836. 孙小伟, 褚衍东, 刘子江, 等. 高温高压下闪锌矿相GaN结构和热力学特性的分子动力学研究[J]. 物理学报, 2005, **54**(12): 5830-5836.
- [7] CHEN Zhi-hui, YU Zhong-yuan, LU Peng-fei, *et al.* Molecular dynamics simulations on GaN film growth[J]. *Journal of Functional Materials*, 2008, **39**(12): 2045-2048. 陈智辉, 俞重远, 芦鹏飞, 等. 分子动力学方法模拟GaN薄膜生长[J]. 功能材料, 2008, **39**(12): 2045-2048.
- [8] ZHOU X W, MURDICK D A, GILLESPIE B, *et al.* Atomic assembly during GaN film growth: molecular dynamics simulations[J]. *Phys Rev B*, 2006, **73**: 045337.
- [9] TERSOFF J. Modeling solid-state chemistry: interatomic potentials for multicomponent systems[J]. *Phys Rev B*, 1988, **39**: 5566-5568.
- [10] RAPAPORT D C. The art of molecular dynamics simulation[M]. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- [11] YANG B, TEWARY V K. Multiscale modeling of point defects in Si-Ge (001) quantum wells[J]. *Phys Rev B*, 2007, **75**: 144103.

## Molecular Dynamics Simulations on Process of SiGe Superlattice Relaxation

CHEN Zhi-hui, YU Zhong-yuan, LU Peng-fei, LIU Yu-min, WANG Yong-gang

(a. Institute of Optical Communication and Optoelectronics; b. Key Laboratory of Optical Communication and Lightwave Technologies, Ministry of Education, Beijing University of Posts and Telecommunications, Beijing 100876, China)

Received date: 2008-11-02

**Abstract:** Molecular dynamics simulations using Tersoff potential were performed to investigate the process of SiGe superlattice relaxation. Time evolution of the lattice constant and total potential of Si/Ge/Si or Ge/Si/Ge structure, mean square displacements and vibrational spectra of atoms in the trilayer lattice were studied. The simulations show that Si/Ge/Si structure is stretched in the laterally directions and compressed in the vertical direction after relaxation. However, Ge/Si/Ge structure is compressed in the three directions after relaxation, and more obviously in the vertical direction. Ge/Si/Ge structure needs more time to finish the relaxation. Total potential and the mean square displacements of the atoms reach the constant when the relaxation is finished. The potential of the relaxed structure is lower than that of the initial structure. Vibrational spectra of atoms are attenuated with the increasing of the wavenumbers. Spectra shape of the Ge/Si/Ge structure is not stable and has more peaks at proper wavenumbers, this results in obvious broaden of the spectra bands. All of above are because the crystallinity and symmetry degree of the Ge/Si/Ge structure are not as satisfying as those of the Si/Ge/Si structure.

**Key words:** Semiconductor materials; SiGe superlattice; Molecular dynamics simulations; Relaxation; Tersoff potential; Vibrational spectra



**CHEN Zhi-hui** was born in 1984. He received the B. S. degree from School of Telecommunication Engineering of Beijing University of Posts and Telecommunications in 2006. Now he is a Ph. D. degree candidate at Key Laboratory of Optical Communication and Lightwave Technologies (Ministry of Education) of Beijing University of Posts and Telecommunications, and his current work focuses on optics materials and microstructure device used in optical communication.