

物理截断与电子局域函数结合法研究非晶态结构中的原子成键

王鑫洋 陈念科 王雪鹏 张斌 陈志红 李贤斌 刘显强

Bonding nature of the amorphous structure studied by a combination of cutoff and electronic localization function

Wang Xin-Yang Chen Nian-Ke Wang Xue-Peng Zhang Bin Chen Zhi-Hong Li Xian-Bin Liu Xian-Qiang

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 65, 173101 (2016) DOI: 10.7498/aps.65.173101

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.173101>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2016/V65/I17>

---

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

[β 石墨炔衍生物结构稳定性及电子结构的密度泛函理论研究](#)

[Density functional theory study of structure stability and electronic structures of β graphyne derivatives](#)

物理学报.2016, 65(13): 133101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.133101>

[高温条件下 Ga<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> 晶体热学及声表面波性质的理论研究](#)

[Theoretical study on thermal and acoustic surface wave properties of Ga<sub>3</sub>PO<sub>7</sub> crystal at high temperature](#)

物理学报.2016, 65(11): 113101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.113101>

[氧族元素对 D-A 和 D-π-A 共聚物光吸收谱红移的第一性原理研究](#)

[First-principle study of the optical absorption spectra of chalcogen on D-A and D-π-A copolymers](#)

物理学报.2016, 65(10): 103101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.103101>

[基于 HfO<sub>2</sub> 的阻变存储器中 Ag 导电细丝方向和浓度的第一性原理研究](#)

[Orientation and concentration of Ag conductive filament in HfO<sub>2</sub>-based resistive random access memory: first-principles study](#)

物理学报.2016, 65(7): 073101 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073101>

[\(CH<sub>3</sub>\)<sub>2</sub> 和 \(NH<sub>2</sub>\)<sub>2</sub> 基团修饰的齐聚苯乙炔分子电子输运性质研究](#)

[Electronic transport properties of oligo phenylene ethynylene molecule modified by the \(CH<sub>3</sub>\)<sub>2</sub> and \(NH<sub>2</sub>\)<sub>2</sub> groups](#)

物理学报.2016, 65(7): 073102 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.073102>

# 物理截断与电子局域函数结合法研究非晶态结构中的原子成键\*

王鑫洋<sup>1)</sup> 陈念科<sup>2)</sup> 王雪鹏<sup>2)</sup> 张斌<sup>1)</sup> 陈志红<sup>1)</sup> 李贤斌<sup>2)</sup> 刘显强<sup>1)†</sup>

1)(北京工业大学固体微结构与性能研究所, 北京市重点实验室, 北京 100124)

2)(吉林大学电子科学与工程学院, 长春 132000)

(2016年4月9日收到; 2016年6月24日收到修改稿)

本文将常用的键长物理截断方法与电子局域函数方法相结合, 用于分析共价系统的非晶态结构, 得到了更合理的原子成键信息, 提高了非晶态结构模型分析的可靠性. 以相变存储材料 GeTe 合金为例, 通过采用上述方法详细研究了 GeTe 合金非晶态中原子间成键及结构信息, 确定了其合理的成键物理截断长度为 3.05 Å, 电子局域函数阈值为 0.63. 研究结果显示, 当电子局域函数的数值由 0.58 逐渐增大至 0.63 时, 结构中所截断的化学键大部分是强度较弱的非同质键(即 Ge—Te 键), 而强度较强的 Ge—Ge 键的数量几乎不变. 对 Ge 原子配位数和其键角分布等结构信息的分析表明, Ge 原子以 3 配位和 4 配位为主, 其中 3 配位的 Ge 原子主要是以缺陷八面体形式存在, 而 4 配位的 Ge 原子则主要以四面体的形式存在. 此外, 在本研究工作中所建立的确成键物理截断长度及电子局域函数阈值的方法也可以应用于其他具有共价键性质的非晶态材料研究.

**关键词:** 物理截断, 电子局域函数, 配位数, 键角分布

**PACS:** 31.15.A-, 31.15.ae, 31.15.at, 31.15.es

**DOI:** 10.7498/aps.65.173101

## 1 引言

非晶结构具有短程有序, 长程无序的特征, 其结构分析一直是困扰科学界的难题之一<sup>[1-3]</sup>. 多年来, 人们发展了多种理论计算方法用于非晶结构的结构分析. 其中分子动力学模拟和逆蒙特卡罗模拟, 因其能够给出直观的原子结构模型成为非晶态结构研究的常用手段<sup>[4,5]</sup>. 在研究非晶模型时, 首先要确定模型中各原子的成键信息. 目前在确定结构模型中各原子成键情况时, 常用的方法是以某一个原子为中心选取一个经验值——物理截断长度, 当两个原子之间的距离不超过该长度时就认为这两个原子成键<sup>[6,7]</sup>, 反之, 则认为不成键. 可以看到, 这种方法由于受到人为因素影响, 致使其确定非晶结构中的原子成键信息与实际情况存在一定差

异<sup>[8]</sup>, 进而对分析结构准确性造成负面影响. 电子局域函数(electron localization function, ELF)常用来分析共价系统中原子之间的成键情况, 可以给出结构模型中电子的局域化程度, 并反映两原子之间所成化学键的相对强度<sup>[9,10]</sup>. 例如, 在相变材料 GeTe 合金中, 成键的两原子之间的 ELF 分布存在一个极小值, 该极小值反映了两原子所成化学键的相对强度. 因此, ELF 也可以作为判断成键的方法, 在此过程中我们通过选取适当的 ELF 值作为判断成键与否的阈值, 当两原子之间的 ELF 极小值高于该阈值时, 就认为两原子成键, 反之, 则认为不成键<sup>[8]</sup>. 因此, 这一方法也可以用于研究具有共价键性质的非晶结构. 将上述两种方法结合使用, 就可以对复杂的非晶模型中原子的成键情况进行分析, 从而得到更加合理的成键和结构信息.

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号: 11204008)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xqliu@bjut.edu.cn

基于硫族化合物的相变存储器具有高速读取、高可擦写次数、非易失性、功耗低等优点,有望成为下一代半导体存储器的主流产品<sup>[11]</sup>. 其中GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>系列合金是迄今研究最多、最成熟的一类<sup>[12,13]</sup>,已经广泛应用于硬盘、DVD和蓝光光盘中<sup>[14]</sup>. 其工作原理在于利用该类材料在非晶态和晶态之间的快速相变,导致光学和电学性质发生巨大变化,以此来实现数据的快速擦写与存储<sup>[15]</sup>. 目前对于GeSbTe(GST)的晶体结构解析已有较清晰的认识<sup>[16]</sup>,然而,由于受研究手段的限制及材料本身的复杂性,其非晶态结构仍存在着很大的争议,其中Ge原子局域结构更是人们争论的焦点. 基于EXAFS实验结果,Kolobov等<sup>[16]</sup>提出GST非晶中Ge原子处于Te构成的四面体中心.Caravati等<sup>[17]</sup>发现尽管在非晶结构GST中Ge原子配位以4为主,但是以Ge原子为中心的局域结构却是以四面体和缺陷八面体共存的形式出现的.Xu等<sup>[8]</sup>首次将ELF方法引入到GST非晶结构研究中,发现部分Ge和Te之间的化学键在GST非晶态中并不是以共价键的形式存在,同时ELF方法能将部分实际不成共价键的“配位原子”滤掉,因此,结构中原来部分4配位(由物理截断方法确定)的Ge原子变成了3配位,最终结构中Ge主要是以3配位存在. 事实上,在分析非晶结构中原子的成键情况之前,我们需要预先确定准确的物理截断长度以及ELF方法需要的阈值. 目前,人们在研究GST非晶体系的原子间成键情况及结构时,物理截断长度的选取没有一个统一的标准,一般介于3.0—3.2 Å之间<sup>[18,19]</sup>,而且这些工作没有给出具体的选择依据. 而在ELF研究工作中,虽然Xu等<sup>[8]</sup>给出了ELF阈值为0.58,但是同样没有给出该数值的选取依据. 因此,合理的物理截断长度和ELF方法阈值的确定,成为影响GST非晶态材料的结构研究结果可靠性的重要因素.

本文通过将物理截断和ELF分析两种方法结合,应用于GeTe合金非晶结构的分析,给出了GeTe非晶结构分析的合理物理截断长度和ELF阈值,从而得到了Ge原子更合理的配位及局域结构等信息.

## 2 实验方法

本文第一性原理计算采用基于密度泛函理论结合投影缀加平面波方法的Vienna *ab initio* simulation package (VASP) 软件包<sup>[20,21]</sup>. 其中投影缀加平面波用来描述离子实与价电子之间的相互作用,而电子与电子之间的交换关联势则采用广义梯度近似(general gradient approximate, GGA)中的Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) 泛函进行处理<sup>[22]</sup>. 在模拟的过程中使用正则系综方法<sup>[8]</sup>,采用Nose恒温法控制温度<sup>[23]</sup>,并且仅在该体系的Γ点处进行模拟. 首先搭建GeTe晶体结构模型<sup>[24]</sup>,该模型结构为立方相,初始模型为3×3×3超胞,其中共包含216个原子(Ge 108个,Te 108个). 先对其进行结构优化,然后进行分子动力学模拟,选取截断能为220 eV. 首先将优化后的GeTe晶体瞬间升温至3000 K,并保温6 ps;随后以60 K/ps的降温速率冷却到300 K,并在300 K下保温6 ps使其充分弛豫,最终得到GeTe非晶结构模型.

电子局域函数反映了电子在晶体结构中的局域化程度和相对化学键强度,其数学表述为<sup>[9,10]</sup>

$$ELF = \frac{1}{1 + (D_\sigma/D_\sigma^0)^2}, \quad (1)$$

其中 $D_\sigma$ 用来衡量Pauli排斥力,它表示找到其他相同自旋电子的概率密度; $D_\sigma^0$ 则代表在均匀的电子气中具有相同局域自旋密度的值,并且也是 $D_\sigma$ 的归一化系数. 当 $ELF = 0.5$ 时代表均匀电子气;当该值大于0.5时,说明电子更加局域在某一个位置. 通过VASP软件计算,可以直接得到非晶结构中每个格点的ELF值. 为了计算两相邻原子之间的ELF值,在它们的连线上取21个点,以每个点为中心做半径为0.26 Å的圆柱形管,该点的ELF值为管内所包含格点的ELF值的平均值. 21个点的数值中存在极小值,该数值可以反映出两原子之间所成化学键的相对强度<sup>[8]</sup>.

## 3 实验结果与讨论

为了得到更合理的物理截断长度和ELF阈值,我们分别选取不同的物理截断长度和ELF阈值,对非晶GeTe的成键情况进行了分析. 如图1所示,我们给出了GeTe的成键情况. 如图1(a)所示,成键

数量由物理截断长度和 ELF 阈值共同决定。随着 ELF 阈值增大, 成键数量单调下降, 而这一趋势可以分为两个阶段。第一阶段, ELF 阈值小于 0.63 时, 成键数量在该阶段变化比较平缓。第二阶段, ELF 阈值大于 0.63 时, 成键数量快速减少。这是因为, 当 ELF 阈值小于 0.63 时, 随着阈值的增大, 原子间结合强度很弱的键将不计入统计; 而当该值大于 0.63 时, 在成键分析中一部分结合较强的真实存在的化学键将会被漏数。因此 0.63 应是分析 GeTe 体系时较为合理的成键的阈值。综上, 随 ELF 数值增加而出现成键数快速下降的拐点, 可以作为分析材料结构时确定 ELF 阈值的有效参考方法, 拐点对应的 ELF 数值即为 ELF 阈值。

从图 1(b) 可以看出, 当固定 ELF 阈值为 0.63 后, 虽然对于不同的物理截断长度会得到不同的成键数目。但是, 其中物理截断长度处于 3.05—3.3 Å 时, 总成键数基本是相同的, 而选取 3 Å 时总成键数量相对偏小。这说明, 当物理截断长度为 3 Å 时, 截断键长选择过短会将一些真实的成键截断。而从图 1(a) 可以看出, 当截断长度处于 3.05—3.3 Å 时, 成键总数几乎只取决于 ELF 阈值的设定, 而与截断长度选取无关。因此, 首先将物理截断长度选择为 3.05—3.3 Å 之间的数值, 再通过结合 ELF 方法

来判断非晶态中原子之间的成键, 所得到的结果比单纯使用物理截断长度方法研究成键信息更加合理可靠。对于包含 ELF 数据的原子模型, 可以通过精确设定 ELF 数值来确定结构的成键情况, 而不必严格设定物理截断长度数值。换句话说, 由于物理截断长度选择偏大而造成的成键数过量统计, 可以用 ELF 方法进行修正。然而, 并非所有的原子结构模型数据均包含 ELF 信息。例如, 在分子动力学模拟中为了研究体系结构信息的演化, 如果将每一帧结构的 ELF 都计算出来将会耗费大量的时间和计算资源, 因此选择合理的截断长度为快速准确分析结构模型提供了保证。如图 1(a) 所示, 相较于物理截断 3.05—3.30 Å 范围内的成键总数曲线, 当取值为 3.05 Å 时, ELF 阈值在 0.58—0.63 之间曲线的斜率最小(几乎水平), 说明在该范围内随 ELF 值增加而被截断的原子键是相对最少的。换言之, 此时采用物理截断方法与采用 ELF 方法得到的成键分析结果最为接近。因此, 对于不含 ELF 数据的 GeTe 非晶结构模型, 取物理截断长度为 3.05 Å 时得到最接近真实的成键数。至此, 通过 ELF 分析方法, 我们得到了一种确定结构模型成键分析时所用到的物理截断长度和 ELF 阈值的方法。

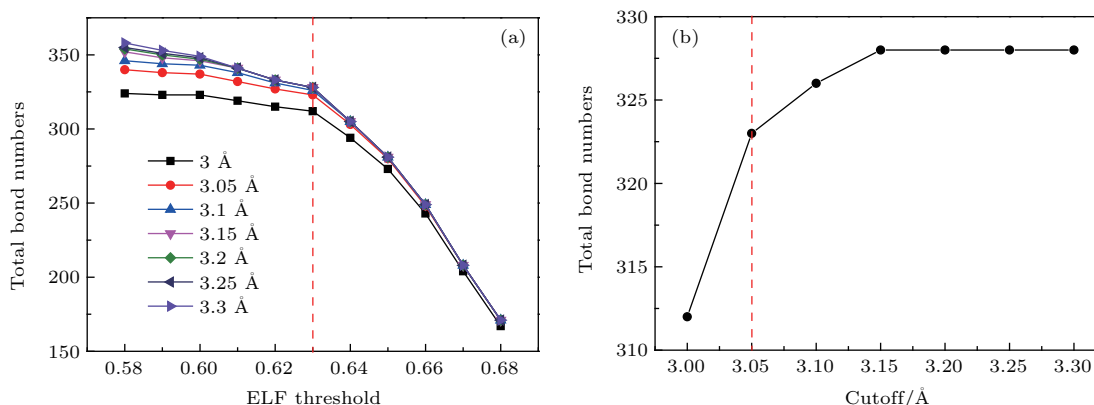


图 1 (网刊彩色) (a) 不同的物理截断长度和 ELF 阈值与化学键总数的关系; (b) 当 ELF 阈值为 0.63 时, 不同的物理截断长度与化学键总数的关系

Fig. 1. (color online) (a) The relationship between the total number of chemical bonds and the different bonding Cutoff and ELF Threshold values; (b) the relationship between the total number of chemical bonds and the different bonding cutoff when the ELF threshold was selected to 0.63.

通过上述讨论, 我们确定了在分析该 GeTe 非晶模型时所选取的物理截断长度为 3.05 Å, ELF 阈值为 0.63。以下我们将进一步分析在物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值在 0.58—0.63 范围内被截断的化学键的种类。图 2(a) 给出了结构模型中

的化学键种类及其随 ELF 阈值的变化情况。从图中可以看出随 ELF 阈值增大, 同质键如 Ge—Ge 键和 Te—Te 键被截断 3 个 (Ge—Ge 键减少了 1 个, Te—Te 键减少了 2 个), 而非同质的 Ge—Te 键被截断了 17 个, 大约是被截断的同质键的 6 倍。图 2(b)

统计了不同种类化学键中 ELF 极小值的分布, 图中红色的虚线表示 ELF 取值为 0.63. 从图中可以看出 Ge—Ge 键的 ELF 极小值集中在 0.7 附近, Te—Te 键的 ELF 极小值集中在 0.63 附近, 仅有极少的同质键的 ELF 极小值小于 0.63. 经过对所有的同质键进行统计发现, 两个 Ge 原子之间 ELF 最低平均值为 0.723, 两个 Te 原子之间 ELF 的最低平均值为 0.635. Ge—Te 键的 ELF 极小值则均匀地分布在 0.63—0.75 之间, 但有部分 Ge—Te 键的 ELF 极小值小于 0.63. 如此说明, Ge—Ge 键之间由于电子的局域化程度较高, 形成了一种较强的化学键. 而对于 Te—Te 键, 由于两原子之间 ELF 值较小并且数量很少, 说明 Te—Te 键的强度相对较弱, 所以当 ELF 值增大时被截断的成键数量较少. 对于非同质的 Ge—Te 键, 由于其部分化学键之间的电子局域化程度不高, 导致这部分化学键相对较弱, 在 ELF 增大时容易被截断. 为进一步验证对

非晶结构中成键判定结果的合理性, 我们对 GeTe 晶体结构的 ELF 阈值进行了分析. 图 2(c) 表示每个原子周围 ELF 值的二维截面, 图 2(d) 表示在晶体中 Ge 与 Te 两原子成键时他们之间的 ELF 值的分布. 我们对晶体中所有 Ge—Te 键之间的 ELF 最小值进行统计, 其结果显示在晶体结构中 Ge—Te 两原子之间最小 ELF 数值的平均值约为 0.64. 参考晶体中 Ge—Te 两原子间 ELF 的最小值, 可以认为在非晶结构中, 当 Ge 和 Te 两原子之间 ELF 的最小值小于 0.63 时, 是一种相对较弱的化学键, 所以在模型分析时应该将这些强度较弱的化学键排除, 同时也证实 ELF 阈值取 0.63 的合理性. 通过上述分析可以看出, 随着 ELF 值的增大, 一些原本强度较弱的化学键将被排除在外. 因此, 对于该体系来说当物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值取 0.63 时, 所计算出的成键数量最接近真实情况.

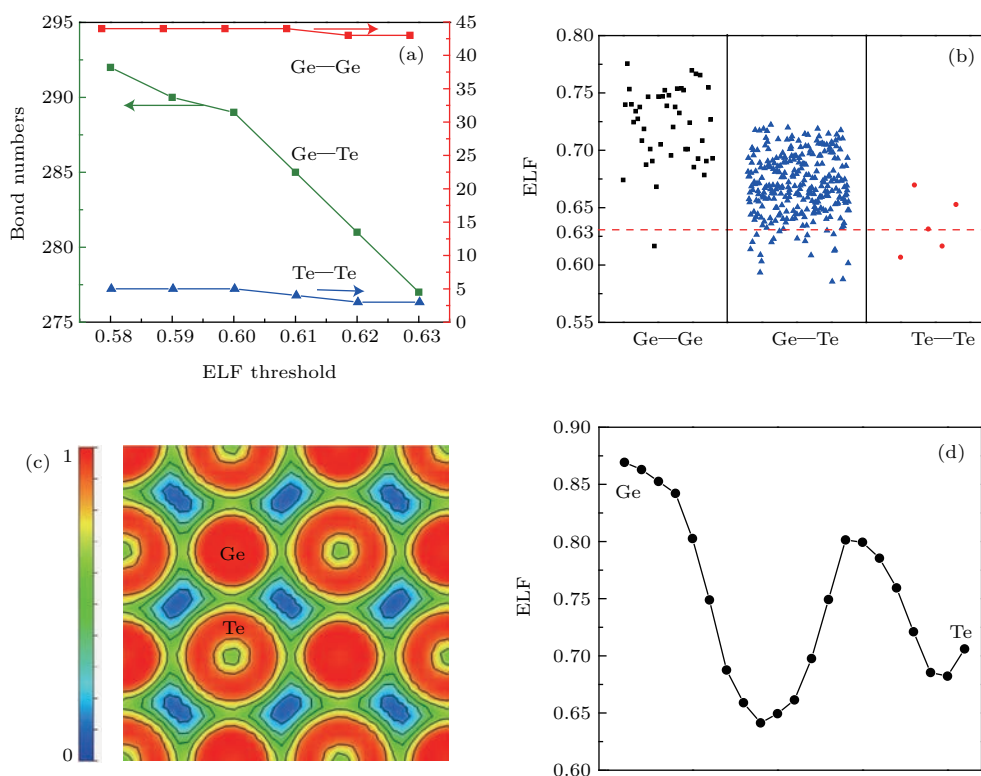


图 2 (网刊彩色) (a) ELF 阈值取 0.58—0.63 范围内不同种类化学键的数量; (b) 该体系中三种类型化学键的 ELF 极小值的分布, 其中红色虚线表示 ELF 取值为 0.63; (c) GeTe 晶体原子周围 ELF 分布的二维截面; (d) Ge 与 Te 原子成键时两原子之间的 ELF 值分布

Fig. 2. (color online) (a) The number of different chemical bonds as the ELF Threshold was selected to 0.58–0.63; (b) the distribution of the ELF minimum for GeTe, Ge—Ge and Te—Te bonds, simultaneously ELF = 0.63 is guided by the red dotted line; (c) ELF map of the GeTe crystalline structure; (d) the profile of ELF between the bonded Ge and Te atoms.

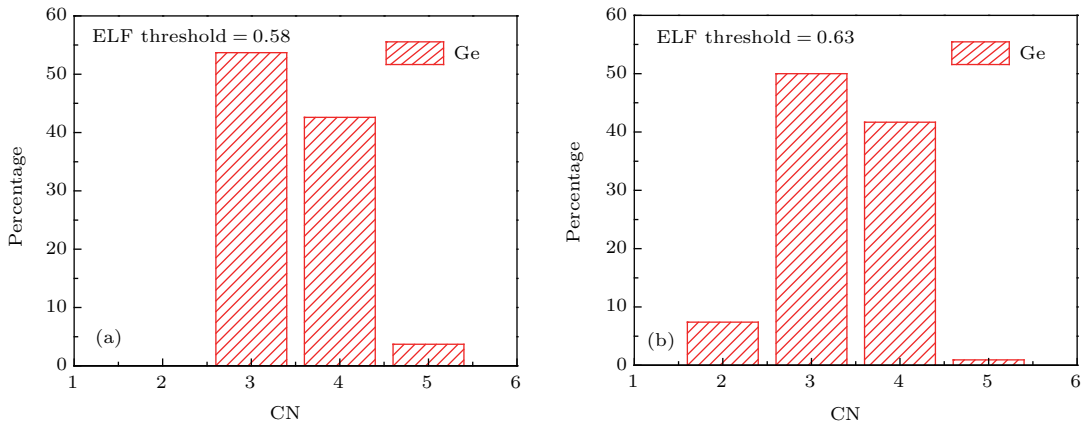


图3 (a) 物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值取 0.58 时 Ge 原子的配位数; (b) 物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值取 0.63 时 Ge 原子的配位数

Fig. 3. (a) The coordination number of Ge atoms when cutoff = 3.05 Å, ELF threshold = 0.58; (b) the coordination number of Ge atoms when cutoff = 3.05 Å, ELF threshold = 0.63.

在获得了准确的结构模型成键信息的情况下, 我们进一步对 GeTe 非晶结构模型中 Ge 原子的配位情况进行了分析. 原子配位情况主要包含配位数及键角分布, 这两个信息是分析非晶局域有序结构的关键. 图 3 给出了物理截断长度为 3.05 Å,

ELF 阈值分别为 0.58 和 0.63 时 Ge 原子的配位数. 从图 3 (a) 中可看出, 当 ELF 阈值取 0.58 时 Ge 原子的配位数主要集中在 3, 4 配位, 同时有少量的 5 配位 (约 4%) 存在. 由于在理想的非晶体结构中, 各原子的平均配位数满足价电子的 (8-N) 规则 [25,26],

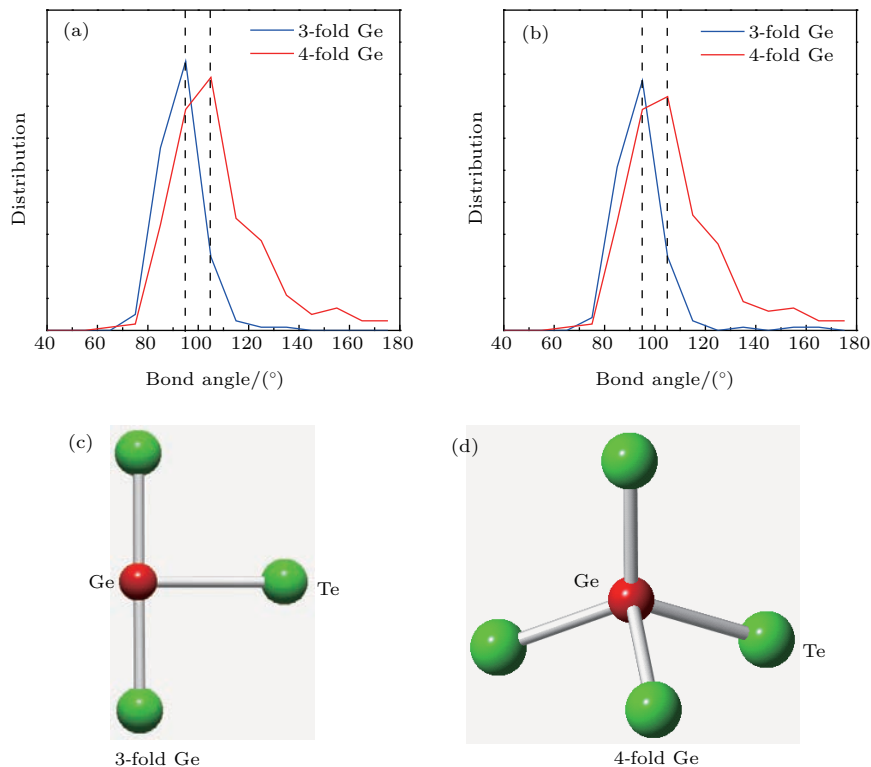


图4 (网刊彩色) (a) 物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值取 0.58 时 3 配位和 4 配位 Ge 原子的键角分布; (b) 物理截断长度取 3.05 Å, ELF 阈值取 0.63 时 3 配位和 4 配位 Ge 原子的键角分布; (c) 3 配位 Ge 原子的局域结构示意图; (d) 4 配位 Ge 原子的局域结构示意图, 红色的代表 Ge 原子, 绿色代表 Te 原子

Fig. 4. (color online) (a) The bond angle distribution of Ge with 3-fold and 4-fold when cutoff = 3.05 Å, ELF threshold = 0.58; (b) the bond angle distribution of Ge with 3-fold and 4-fold when cutoff = 3.05 Å, ELF threshold = 0.63; (c) the sketch map of the location structure of 3-fold Ge; (d) the sketch map of the location structure of 4-fold Ge, where red balls correspond to Ge atoms and green to Te atoms.

并且Ge原子的价电子总数为4, 由于共价键具有饱和性, 因此出现5配位Ge原子的概率不大. 从图3(b)中可以看出, 当ELF阈值取0.63时5配位的Ge基本消失, 但是同时又增加了一部分2配位的原子, 这部分2配位的原子的出现是由于截断了3配位和4配位中一部分强度较弱的化学键. 这说明当物理截断选取3.05 Å, ELF阈值取0.63时所得到的结果更加趋向于真实的原子成键情况.

我们进一步对该模型中Ge原子的键角分布进行了分析. 如图4(a)所示, 当物理截断长度取3.05 Å, ELF阈值取0.63时, 3配位的Ge原子的键角分布主要集中在90°附近, 此时其局域结构应为缺陷八面体结构<sup>[17]</sup>, 见图4(c); 而4配位的Ge原子的键角分布主要集中在109°附近, 相应的局域结构趋向于四面体结构<sup>[17]</sup>, 如图4(d)所示. 图4(b)显示当阈值从0.58增大至0.63时, 虽然截断了一些Ge—Te键, 但是总体上Ge原子的键角分布并没有发生明显改变. 这也从侧面证明了通过增加ELF阈值所截断的那些化学键是一些相对较弱的化学键. 正是由于这些被截掉的化学键之间的两个原子的相互作用很弱, 所以才没有对Ge原子的局域结构造成影响. 因此, 在GeTe非晶结构中, Ge原子的配位数以3, 4配位为主, 其中3配位的Ge原子主要是缺陷八面体的形式存在, 而4配位的Ge则更趋向于四面体结构.

## 4 结 论

通过将物理截断和ELF两种方法相结合, 我们提出了一种在分析非晶结构时确定合理的成键物理截断长度和ELF阈值的方法. 运用该方法, 我们确定了在GeTe非晶结构中判断成键的合理条件为: 物理截断长度取3.05 Å, ELF阈值取0.63. 对GeTe非晶结构的分析表明, 当ELF阈值由0.58逐渐增大至0.63时, 所截断的化学键大部分是强度较弱的非同质的Ge—Te键, 而强度较强的Ge—Ge键的数量几乎不变. 通过对Ge原子配位数和其键角分布等结构信息分析, 结果表明Ge原子以3, 4配位为主, 其中3配位的Ge原子主要以缺陷八面体形式存在, 而4配位的Ge则主要以四面体的形式存在. 物理截断长度的确定为精确研究分子动力学模拟中体系结构信息的演化提供了保证, 它不但可以节约大量的计算资源, 而且还能得到每一帧结

构的准确的原子间成键信息. 这种将物理截断和ELF相结合的新方法不仅可以排除目前计算过程中该取值的人为干扰因素, 而且还可以用于其他共价体系的非晶结构的研究工作.

## 参考文献

- [1] Zallen R 1983 *The Physics of Amorphous Solids* (New York: Wiley) pp10–16
- [2] Ziman J M 1979 *Models of Disorder: The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge: Cambridge University Press) pp51–56
- [3] Yonezawa F, Ninomiya T 1983 *Topological Disorder in Condensed Matter* (Berlin: Springer) pp30–39
- [4] McGreevy R L, Pusztai L 1988 *Mol. Simul.* **1** 359
- [5] Parrinello M, Rahman A 1981 *J. Appl. Phys.* **52** 7182
- [6] Akola J, Jones R O 2007 *Phys. Rev. B* **76** 235201
- [7] Xu M, Cheng Y Q, Wang L, Sheng H W, Meng Y, Yang W G, Han X D, Ma E 2012 *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **109** E1055
- [8] Xu M, Cheng Y Q, Sheng H W, Ma E 2009 *Phys. Rev. Lett.* **103** 195502
- [9] Hughbanks T, Hoffmann R 1983 *J. Am. Chem. Soc.* **105** 3528
- [10] Silvi B, Savin A 1994 *Nature* **371** 683
- [11] Ovshinsky S R 1968 *Phys. Rev. Lett.* **21** 1450
- [12] Yoon S M, Choi K J, Lee N Y, Jung S W, Lee S Y, Park Y S, Yu B G, Lee S J, Yoon S G 2008 *J. Electrochem. Soc.* **155** H421
- [13] Wang K, Steitner C, Warnwangi D, Ziegler S, Wuttig M, Tomforde J, Bensch W 2007 *Microsyst. Technol.* **13** 203
- [14] Welnic W, Wuttig M 2008 *Mater. Today* **11** 20
- [15] Wuttig M, Yamada N 2007 *Nat. Mater.* **6** 824
- [16] Kolobov A V, Fons P, Frenkel A I, Ankudinov A L, Tominaga J, Uruga T 2004 *Nat. Mater.* **3** 703
- [17] Caravati S, Bernasconi M, Kühne T D, Krack M, Parrinello M 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 171906
- [18] Lee T H, Elliott S R 2011 *Phys. Rev. Lett.* **107** 145702
- [19] Zhang W, Ronneberger I, Li Y, Mazzarello R 2013 *Monatsh. Chem.* **145** 97
- [20] Kresse G, Furthmüller J 1996 *Comput. Mater. Sci.* **6** 15
- [21] Rao X, Wang R Z, Cao J X, Yan H 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 107303 (in Chinese) [饶雪, 王如志, 曹觉先, 严辉 2015 物理学报 **64** 107303]
- [22] Ernzerhof M, Scuseria G E 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 5029
- [23] Tuckerman M, Berne B J, Martyna G J 1992 *J. Chem. Phys.* **97** 1990
- [24] Nonaka T, Ohbayashi G, Toriumi Y, Mori Y, Hashimoto H 2000 *Thin Solid Films* **370** 258
- [25] Lencer D, Salinga M, Grabowski B, Hickel T, Neugebauer J, Wuttig M 2008 *Nat. Mater.* **7** 972
- [26] Welnic W, Botti S, Reining L, Wuttig M 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 4

# Bonding nature of the amorphous structure studied by a combination of cutoff and electronic localization function\*

Wang Xin-Yang<sup>1)</sup> Chen Nian-Ke<sup>2)</sup> Wang Xue-Peng<sup>2)</sup> Zhang Bin<sup>1)</sup> Chen Zhi-Hong<sup>1)</sup>  
Li Xian-Bin<sup>2)</sup> Liu Xian-Qiang<sup>1)†</sup>

1) (*Institute of Microstructure and Properties of Advanced Materials, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China*)

2) (*College of Electronic Science & Engineering, Jilin University, Changchun 132000, China*)

( Received 9 April 2016; revised manuscript received 24 June 2016 )

## Abstract

The analysis of the local structure of covalent glass is one of the major challenges for analyzing the amorphous structure. Usually, people use a cutoff distance to determine the coordinated atoms and relevant structural information, such as coordination number and bond angles. Recently, the electron localization function (ELF) has been used to analyze the local structure of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . But how to determine the ELF threshold and cutoff distance has not been reported. Here, according to the ab-initio calculations, we systematically investigate the relationship between the bond number and the ELF threshold, and also the cutoff distance in amorphous GeTe. The reasonable value of the ELF threshold and the cutoff distance are determined according to the inflection point and slope change of the bond number with ELF value respectively. Furthermore, the minimal ELF value distributions of Ge—Ge, Ge—Te and Te—Te bonds are presented. The comparison shows that the majority of removed bonds in structural analysis are weak Ge—Te bonds due to the low localization degree of electron. In contrast, the stronger Ge—Ge bonds are almost unchanged when changing the ELF threshold value from 0.58 to 0.63 because of the high localization degree of electron. The average minimal ELF value of Ge—Te bonds in crystalline GeTe is calculated, and it is close to the ELF threshold that is determined by the inflection point. It is easy to find that the Ge—Te bonds which are removed by increasing the ELF threshold are relatively weak. Therefore, these weaker bonds should be removed in structure analysis, which also means that the ELF threshold determined by the inflection point are reasonable value. Finally, based on the ELF threshold value, the coordination number and bond angle distribution of Ge in amorphous GeTe are obtained. The analysis of the coordination number of the Ge atoms shows that as the ELF threshold increases from 0.58 to 0.63, the 5-fold Ge atoms almost disappear because they are against the (8-N) rule. Furthermore, when the ELF threshold value is 0.58, the bond angle distribution analysis of Ge atoms shows that the local structure is a configuration that is mainly defectively octahedral (3-fold Ge) and distorted tetrahedral (4-fold Ge), but it remains unchanged when the threshold value increases to 0.63. It further demonstrates that all the removed chemical bonds are weaker ones as the ELF threshold increases. This approach is useful to improve the accuracy of amorphous structure analysis by obtaining the more reasonable inter-atomic bonding information. And it should be applied to the structural analyses of other systems generally.

**Keywords:** cutoff distance, electron localization function, coordinate number, bond angle distribution

**PACS:** 31.15.A-, 31.15.ae, 31.15.at, 31.15.es

**DOI:** 10.7498/aps.65.173101

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11204008).

† Corresponding author. E-mail: [xqliu@bjut.edu.cn](mailto:xqliu@bjut.edu.cn)