

用模拟退火模型研究非晶硅的 结构和振动性质

于 工 郝茂盛 张仿清 陈光华

兰州大学物理系, 兰州 730001

1992 年 1 月 13 日收到

采用 Monte Carlo 技术模拟高温退火物理过程, 用计算机建立了非晶硅无序网络模型, 它具有十分接近真实样品的结构特性. 还用分子动力学方法得到该模型的振动态密度, 研究了它的几何缺陷与局域振动模的关系.

PACC: 7280N; 6190; 6350

一、引 言

非晶硅薄膜是一种新型的重要电子材料, 近年来得到人们的高度重视和深入研究. 鉴于非晶态物质微观结构的复杂性, 目前尚没有一个完备的非晶结构描述方法. 然而, 作为许多理论计算的出发点, 建立一个好的非晶结构原子簇 (cluster) 模型是十分必要的.

早年, Ishii 等人^[1]用球和棍搭成 110—133 个原子的 cluster 来计算声子态密度. 后来, Winer^[2]提出, 一个好的模型应具备三个条件: 1) 为避免手工模型的人为因素, 最好在一定的物理思想指导下用计算机产生; 2) 为克服边界原子对计算带来的偏差, 模型最好具有周期性边界条件, 也就是说, cluster 应当是无限网络中的一个含许多原子 (直径大于 10 \AA) 的“巨晶胞”; 3) 它的结构特征, 如径向分布函数. 键长键角偏离等, 都应十分接近真实样品的测试值.

根据这种观点, Wooten, Winer 和 Weaire^[3]建立起 WWW 模型, 这是一个只含四配位的具有畸变金刚石结构的 216 原子巨晶胞, 它较好地再现了非晶硅的结构特征. 后来, Biswas, Grest 和 Soukoulis^[4]采用朗之万分子动力学趋近和二体三体势, 建立起具有较高缺陷浓度的 BGS 模型, 它不仅具有 10% 的五配位和 7% 的三配位缺陷, 还有一定数量的二配位和六配位原子. 最近 Drabold 等人^[5]报道了用从头算的分子动力学模拟得到的非晶硅结构模型, 由于这种方法计算原子间作用力的精度大大提高, 从而使研究电子运动态对结构弛豫的影响成为可能.

在吸取上述模型精髓的基础上, 我们建立了更加接近实际的非晶硅结构模型, 并且计算了振动态密度, 分析了各种模式的原子参与率.

二、模型的建立

取金刚石结构的 64(或 216, 512)个原子的立方体为我们建立模型的出发态。在以后的处理过程中, 始终把立方体当作无限重复的连续网络中的一个巨晶胞对待, 由于周期性边界条件, 在计算各原子的受力及运动情况时, 边界原子与内部原子将没有什么两样。

非晶硅具有四配位的近邻结构, 采用 Keating 势^[6]来描述体系的相互作用势是适宜的。Keating 势可写为

$$\Phi = \frac{3}{8} \sum_L \left[\sum_i \alpha (R_{Li}^2 - 1)^2 + \sum_i \sum_j \beta (\mathbf{R}_{Li} \cdot \mathbf{R}_{Lj} + 1/3)^2 \right], \quad (1)$$

式中 R_{Li} 和 R_{Lj} 分别代表第 L 原子指向第 i 原子和第 j 原子的位矢; 并限制 i 和 j 是 L 原子的两个不同的最近邻原子。这里采用以相应的晶态物质键长为尺度的约化单位。显然, 方括号中第一项代表键长伸缩对势能的贡献, 第二项代表键角变化对势能的贡献, α 和 β 分别是相应的力常数。当体系位于出发态时: $R_{Li}^2 = 1$, $\mathbf{R}_{Li} \cdot \mathbf{R}_{Lj} = -1/3$, $\Phi = 0$; 而任何偏离晶态的畸变都会导致 Keating 势的增加。在畸变不是很大的情况下, Keating 势仍然是约束体系动力学行为的规范, 因此, 任意原子 i 受到的来自体系其它原子的力可由

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i \Phi \quad (2)$$

求得。

将体系由晶态演化到非晶态的过程分两个阶段进行。第一阶段是“热浴”中高温熔融过程的模拟, 第二阶段是降温退火过程的模拟。

首先, 置体系于“热浴”中, 即赋予体系中的诸原子以平均热运动动能

$$E_k = (3/2)kT.$$

取 $kT = 0.4\text{eV}$, 即相当于 $T = 4600\text{K}$; 虽然某一时刻赋予各原子的瞬时速度 \mathbf{v}_i 是随机的, 但是整体上它们必须满足 Maxwell 统计分布

$$f(\mathbf{v}_i; \alpha) = \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{1}{2} m \mathbf{v}_i^2 / kT\right) \quad (\alpha = x, y, z). \quad (3)$$

给定时间步长 $\Delta t = 10^{-15}\text{s}$, 则每经过一个 Δt , 各原子的位置便被更新一次。在每个新位置, 赋予诸原子新的随机速度, 这样经过 100—300 个 Δt , 体系便被“熔融”(实际上只是无序度大大增加)。

此后, 在逐渐降低温度的同时, 令诸原子受 Keating 势的约束, 向晶态方向演化。由

$$\mathbf{F}_i = m\mathbf{a}_i \quad (4)$$

$$\Delta \mathbf{R}_L = \mathbf{v}_i \Delta t + (1/2)\mathbf{a}_i (\Delta t)^2, \quad (5)$$

和

$$\mathbf{v}_i(t) = \mathbf{v}_i + \mathbf{a}_i \Delta t, \quad (6)$$

求得经过一个 Δt 后诸原子的新位置和新速度, 再由(2)式求得新位置下诸原子所受的力。这样反复数千次, 可找到一系列势能极小的亚稳态, 直到温度降到室温。

此过程类似于实验中逐步降温冷却的退火过程,故称这样建立的模型为模拟退火模型。但是,数千个 Δt 的时间为 $10^{-12} \sim 10^{-11}$ s 数量级,在如此短暂的时间就将体系从高温降至室温,它又相当于实际的淬火过程。因此它将高温下的一些无序“冻结”下来,使体系具有长程无序、短程有序的非晶结构特征。

三、结果与讨论

图 1 是我们得到的 64 原子非晶硅结构模型。由各原子的坐标,可以求出相对于晶态的键长和键角偏差的方均根值 (Δr 和 $\Delta \theta$)、质量密度比 (ρ/ρ_0)、配位缺陷的原子的浓度比 (n) 以及平均每个原子相对于晶态的能量增加 ΔE 。将这些参量列于表 1 中,为了便于比较,还列出了其它模型所报道的数值和真实样品的实验测试值^[7,8]。不难看到,我们的模型最接近实验值。

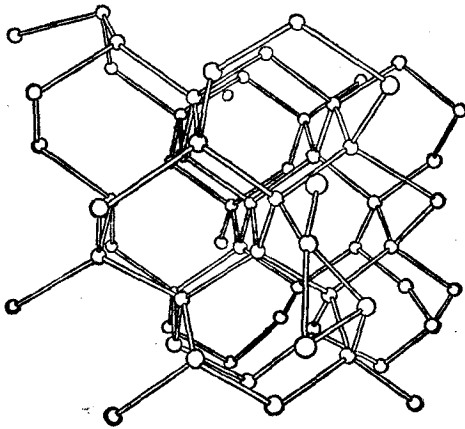


图 1 64 原子的模拟退火结构模型的 Cluster 示意图

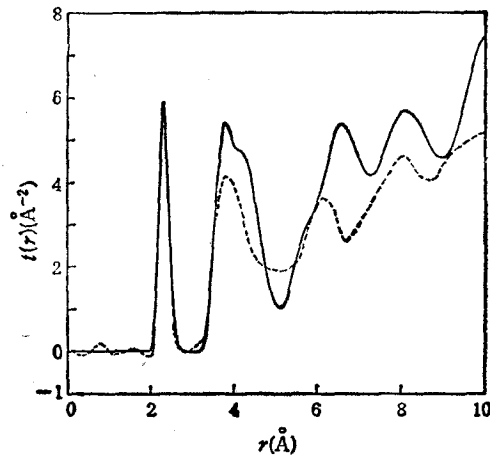


图 2 由模拟退火模型计算得到的对相关函数(实线)与由中子衍射实验得到的对相关函数(虚线)

表 1 各种模型结构参数的比较

	ρ/ρ_0	$\Delta r(\%)$	$\Delta \theta(^{\circ})$	$\Delta E(\text{eV})$	$n(\%)$
晶态 Si	1.00	0.0	0.0	0.0	0.0
实验值	0.90	1.6	9.7	0.25	1.0~5.0
本文结果	1.01	2.05	10.07	0.3	3.1
Ishii 模型		1.4	6.9		
WWW 模型	1.04	2.6	11.3	0.32	0
BGS 模型	1.10	1.9	11.6	0.10	40.3

更能反映非晶结构特征的物理量是径向分布函数,

$$G(r) = 4\pi r^2 \rho(r), \quad (7)$$

式中 $\rho(r)$ 是以某原子为坐标原点的 r 处的原子数密度, $G(r)dr$ 则是距原点 r 处的球壳 $4\pi r^2 dr$ 中的原子数,可见 $G(r)$ 反映了非晶网络中原子的径向排布规律。然而中子衍射实验给出的是对相关函数,

$$i(r) = G(r)/r. \quad (8)$$

它同样能反映非晶原子的排布规律。图 2 给出由我们的退火模型求得的对相关函数与中子衍射实验数据^[9]的比较。它们在小 r 处是完全符合的, 大 r 处产生差别的主要原因是我们的 cluster 取得还不够大。尽管如此, 它典型的四配位非晶结构特征已具备, 这就是相应于出发态(晶态)的第二峰变宽, 第三峰变小或消失。

利用常规的分子动力学方法, 以退火模型中各原子坐标为平衡位置, 不难求出动力学矩阵

$$D_{i\alpha, j\beta}(\mathbf{k}) = \frac{1}{m} \sum_n \left(\frac{\partial^2 \Phi}{\partial Q_{i\alpha} \partial Q_{j\beta}} \right)_{Q=0} \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_n), \quad (9)$$

式中 Φ 是(1)式给出的 Keating 势, m 是原子质量, $Q_{i\alpha}$ 是第 i 原子沿 α ($=x, y, z$) 方向的位移, 求和对所考虑的巨晶胞和近邻巨晶胞进行。对布里渊区中心点 ($\mathbf{k} = 0$), 求解久期方程

$$\det |D_{i\alpha, j\beta} - \omega^2 \delta_{\alpha\beta} \delta_{ij}| = 0. \quad (10)$$

就可得到各个振动模式 ν 的本征频率 ω_ν 和本征向量 \mathbf{U}_ν (即 $U_{i\alpha}(\nu)$)。

体系的振动态密度由下式给出:

$$\rho(\omega) = \sum_\nu N_\nu \exp \left\{ -\frac{(\omega - \omega_\nu)^2}{\sigma^2} \right\}, \quad (11)$$

式中 $N_\nu = \mathbf{U}_\nu \cdot \mathbf{U}_\nu = 1$ 已归一化, σ 为高斯展宽值, 取为 8cm^{-1} 。由此计算并绘出的振动态密度谱示于图 3 中, 图 3 中虚线为中子散射实验^[9]得到的结果, 在整个频率段理论和实验都是相符的。

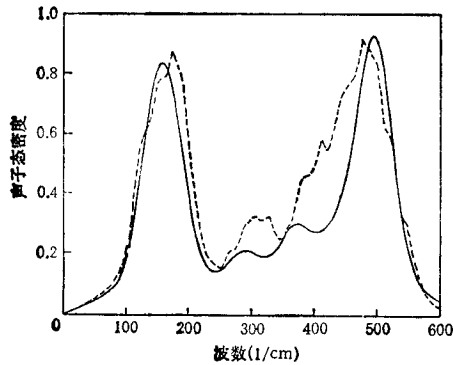


图 3 由模拟退火模型计算得到的振动态密度(实线)与由中子散射实验得到的振动态密度(虚线)

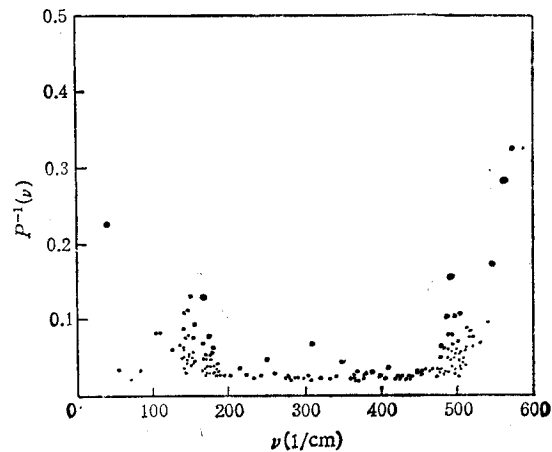


图 4 各种振动模式的原子参与率倒数的分布图

为分析各简正振动模式的局域化程度, 可借用 Bouchard^[10]关于倒数参与率的定义

$$P^{-1}(\nu) = \sum_{i,\alpha} [U_{i\alpha}(\nu) \cdot U_{i\alpha}(\nu)]^2 / \left[\sum_{i,\alpha} U_{i\alpha}(\nu) \cdot U_{i\alpha}(\nu) \right]^2, \quad (12)$$

如果某种振动只发生在第 i 原子上, 则 $P^{-1} = 1$; 如果某种振动模式在所有原子上传播

(等权重出现),则 $P^{-1} = 1/(3N) \approx 0$ (N 为原子总数)。可见, P^{-1} 接近于零,表明此振动模式扩展性强, P^{-1} 变大,表明该振动模式局域化程度增强。图 4 示出 192 种模式的 $P^{-1}(\nu)$ 分布状况。由图 4 可以看到,在 $\omega \approx 50-110$ 和 $530-600\text{cm}^{-1}$ 的两个区域,出现了少数局域振动模,而其余频段均是扩展振动模式。

究其局域化的原因,可将参与局域模的那些原子找出来,写出这些原子及其它们的近邻原子的坐标,就会发现,这些地方正是结构畸变较大的地方,如欠配位原子、过配位原子和键长、键角偏离较大的原子。例如:由 19 号、30 号、55 号原子构成的三元环,键长分别为 $2.268, 2.213, 2.224 \text{ \AA}$, 这里出现了 $\omega = 108.7\text{cm}^{-1}$, $P^{-1} = 0.387$ 的局域模;又如,51 号为三配位原子,它与三个近邻原子(64 号、62 号、50 号)的键长分别为 $2.318, 2.469, 2.502 \text{ \AA}$, 这里出现了 $\omega = 587.21\text{cm}^{-1}$, $P^{-1} = 0.326$ 的局域模。讨论各 P^{-1} 较大的模式,可以看到,短键集中的地方易形成低频局域模,长键集中的地方则造成高频局域模。

- [1] N. Ishii, M. Kumeda and T. Shimizu, *Solid State Comm.*, 50(1984), 367.
- [2] K. Winer, *Phys. Rev.*, B35(1987), 2366.
- [3] F. Wooten, K. Winer and D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.*, 54(1985), 1392.
- [4] R. Biswas, G. S. Grest and C. M. Soukoulis, *Phys. Rev.*, B36(1987), 7437.
- [5] D. A. Drabold, P. A. Fedders, O. F. Sankey and J. D. Dow, *Phys. Rev.*, B42(1990), 5135.
- [6] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, 145(1966), 637.
- [7] G. Etherington *et al.*, *J. Non-Cryst. Solids*, 48(1982), 265.
- [8] R. H. Temkin, W. Paul and G. A. N. Connell, *Adv. Phys.*, 22(1973), 581.
- [9] W. A. Kamitakahara *et al.*, *Phys. Rev. Lett.*, 52(1984), 644.
- [10] A. M. Bouchard *et al.*, *Phys. Rev.*, B38(1988), 10499.

STUDY ON STRUCTURAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF AMORPHOUS SILICON FILMS USING A SIMULATING ANNEALING MODEL

YU GONG HAO MAO-SHENG ZHANG FANG-QING CHEN GUANG-HUA

Department of Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730001

(Received 13 January 1992)

ABSTRACT

We have performed simulating annealing in computer by using Monte Carlo technique to produce a random-network model of amorphous silicon. The structural characteristics of this model is in good agreement with that of real sample. Its vibrational densities of states have been calculated with molecular-dynamics method. The relationships between its localized vibrational modes and the structural defects have also been discussed.

PACC: 7280N; 6190; 6350