

液体 GeTe 混合系の動的性質の圧力・組成依存性

高良明英、大村訓史、下條冬樹

熊大院自然

Pressure and composition dependence of the dynamic properties in liquid $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ alloy

: *Ab initio* molecular dynamics simulations

A. Koura, S. Ohmura, and F. Shimojo
Department of Physics, Kumamoto University

We have investigated the dynamic properties of liquid $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ ($x=0.15, 0.25, 0.33$, and 0.5) alloy under pressure. *Ab initio* molecular dynamics simulations are carried out based on density functional theory. In the pressure range from 0 GPa to 6 GPa, the diffusion coefficients of Te atoms D_{Te} is smaller than that of Ge atoms D_{Ge} . The difference between the diffusion coefficients comes from the fact that Te atoms tend to make chain-like structures so that it is difficult for Te atoms to exhibit high mobility, while Ge atoms have an enhanced mobility because of weaker bonding to neighboring atoms.

1. はじめに

液体 V 族、および液体 IV-VI 族混合系は、結晶と同様のパイエルス歪により A7 的な局所構造を持つ。これらに対して、静的・動的性質を明らかにする目的で、これまで多くの実験的・理論的研究が行われている[1-3]。最近、Raty らは、IV-VI 族半導体液体の $\text{Ge}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ 混合系に対して中性子回折実験および第一原理計算を行い、Ge 原子と Te 原子の平均二乗変位(MSD)

の傾きに大きな差が生じていることを報告した[3]。こうした傾向は、同じ IV-VI 族混合系である液体 GeSe 系には見られない。

本研究では、液体 $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系に対して第一原理分子動力学法に基づく計算機シミュレーションを行い、動的性質の圧力・組成依存性について詳しく調べた。

2. 計算の詳細

原子数 120～128 個からなる液体 $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系 ($x=0.15, 0.25, 0.33, 0.5$) に対して、密度汎関数理論に基づく第一原理分子動力学シミュレーションを行った。タイムステップは 0.24 fs で、温度は 1000 K に設定し、カノニカルアンサンブル(体積一定・温度一定)の下で計算を行った。圧力は 0 GPa～6 GPa の範囲で、それぞれ 12000 ステップ～18000 ステップ計算を行い、拡散と構造の関係を調べた。

3. 結果と考察

まず、Ge 原子と Te 原子の MSD より算出した拡散係数 D_{Ge} および D_{Te} を図 1 に示す。Te-rich な組成では、常圧では拡散係数に差はあまりないが、Ge50%では $D_{\text{Ge}} > D_{\text{Te}}$ となる。圧力増加に従って、全ての組成で拡散係数が

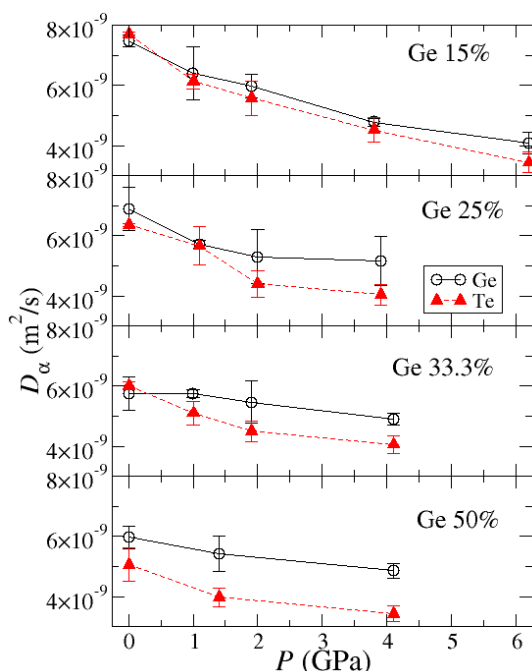


図 1 拡散係数の圧力依存性。白丸が Ge、三角が Te の自己拡散係数を表す。

減少するが、 D_{Te} の減少が D_{Ge} より早いいため $D_{\text{Ge}} > D_{\text{Te}}$ の傾向を示す。

図 2 は部分静的構造因子 $S_{\alpha\beta}(k)$ を現している。 $S_{\text{GeTe}}(k)$ は圧力依存性が非常に小さい。 $S_{\text{GeGe}}(k)$ は Te-rich な組成では目立った構造が見られない。また、 $S_{\text{TeTe}}(k)$ は加圧すると 33.3% および 50% の第一ピーク位置が長波長側にシフトし、15%、25% の第一ピーク位置と同じ場所に移動する。

図 3 は二体分布関数 $g_{\alpha\beta}(r)$ を示している。圧力を加えていくと、 $g_{\text{GeTe}}(r)$ の変化は非常に小さいが、同種相関 $g_{\text{GeGe}}(r)$ 、 $g_{\text{TeTe}}(r)$ の第一ピークが成長する。特に $g_{\text{GeGe}}(r)$ は Ge50% 以外では明確な構造を持たないガスのな分布だが、加圧により Te-rich な組成でも 2.6 Å 付近に Ge-Ge 第一ピークが見られるようになる。この第一ピークは主に共有結合で構成されているが、3.0 Å 付近は反結合であり、Ge-Te、

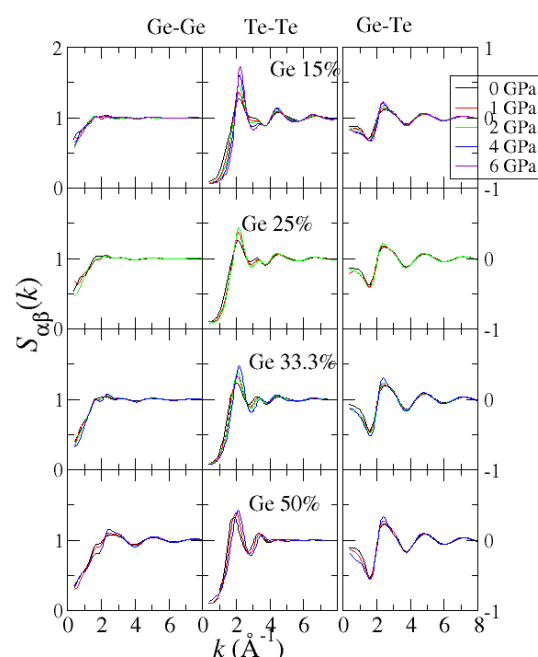


図 2 部分静的構造因子。

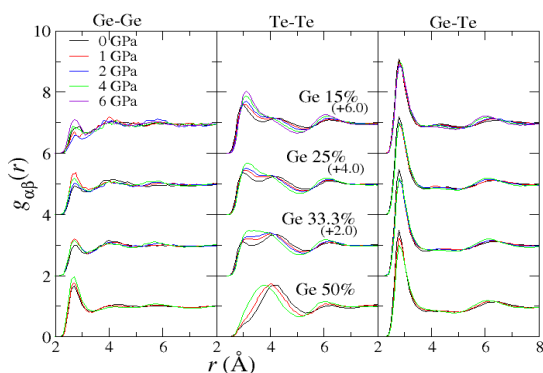


図3 二体分布関数。

Te-Te に現れる反結合より短い距離から作用し、拡散を拡大する。

図4～図8は、直線上に並んだ3体の原子ABCの、AB間距離 r_{AB} とBC間距離 r_{BC} における分布の相関(Angular Limited Triplet Correlation)を、等高線で描いた図(ALTC図)である。図5、図6は、Ge50%、0 GPaにおけるGe-Ge-TeまたはGe-Te-Teという異種間-同種間の相関を現している。異種原子間距離 r_{GeTe} は、Ge-Ge-TeとGe-Te-Teのどちらも2.8 Å付近にピークを持つ。一方、その直線上にある同種原子間距離 r_{GeGe} 、 r_{TeTe} については、Ge-Geは広い範囲に分布するが、Te-Teは比較的狭い範囲にとどまるという大きな違いがある。

一方、Ge15%でも同様の傾向にあるが、0 GPaではTe-Te原子の分布はGe50%に比べると広範に広がっている(図7)。このTe-Teの分布は、圧力を加えることでGe50%のTe-Te分布に近づく(図8)。このために広範囲に広がることのできるGe原子に比べ、特定の構造を作ろうとするTe原子の

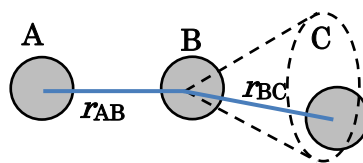


図4 Angular Limited Triplet Correlation (ALTC). 円錐の中心線から 8° 以内に原子Cがあるとき、距離 r_{BC} に分布があると定義する。

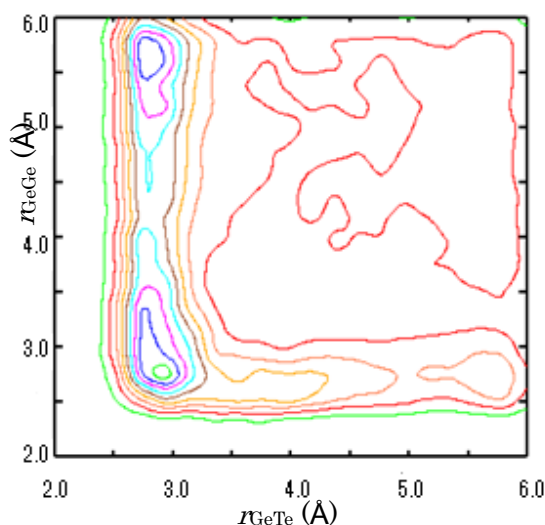


図5 Ge50%、0 GPaにおけるGe-Ge-TeのALTC図。

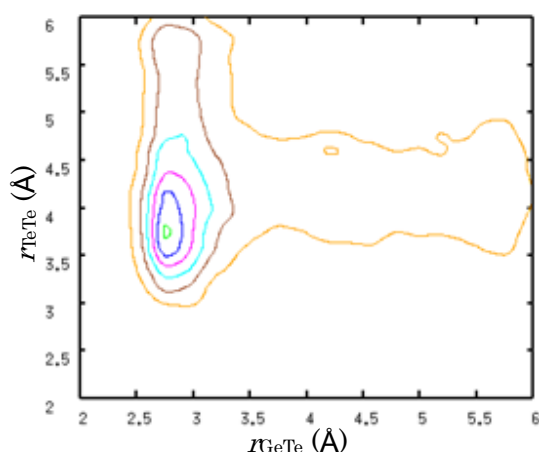


図6 Ge50%、0 GPaにおけるGe-Te-TeのALTC図。

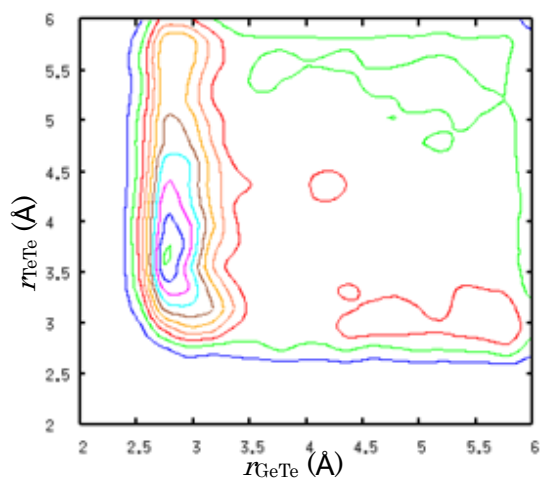


図 7 Ge15%、0 GPa における Ge-Te-Te の ALTC 図。

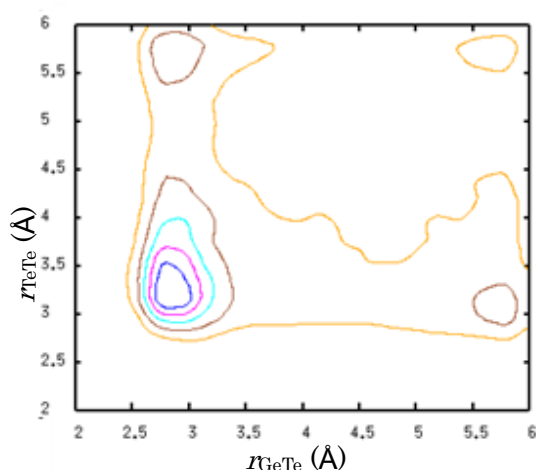


図 8 Ge15%、6 GPa における Ge-Te-Te の ALTC 図。

拡散係数が大きく減少する。

4. まとめ

第一原理分子動力学法により液体 $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ 混合系の動的性質の圧力・組成依存性を詳しく調べた。自己拡散係数の大小関係は Ge50%では $D_{\text{Ge}} > D_{\text{Te}}$ である。一方、Te-rich な組成では常圧では大きな差は無いが、圧力をかけ

ると同様の傾向を示す。これは Ge 原子が最近接原子との結合・反結合の効果で広い範囲に分布するのに対し、Te 原子は鎖状の構造を作ろうとすることにより、Te 原子の拡散が押さえられることに起因する。

5. 謝辞

本計算は東京大学物性研究所のスーパーコンピュータにて計算されました。関係者の皆様に深く御礼を申し上げます。

6. 参考文献

- [1] Y. Kawakita, Y. Kato, S. Tahara, H. Fujii, S. Takeda, K. Maruyama: J. Non-Cryst. Solids. **353**, 1999-2003 (2007)
- [2] M. Tomomasa, T. Higaki, T. Hayakawa, A. Chiba, K. Tsuji: J. Phys.: Conf. Ser. **121**, 022007 (2008)
- [3] J. Y. Raty, V. V. Godlevsky, J. P. Gaspard, C. Bichara, M. Bionducci, R. Bellissent, R. Céolin, James R. Chelikowsky, and Ph. Ghosez: Phys. Rev. B, **65**, 115205 (2002).