

Я.П. Салій

Комп'ютерне моделювання утворення і дифузії дефектів у твердих тілах

*Кафедра фізики і хімії Прикарпатського національного університету ім. В. Стефаника,
Івано-Франківськ, 76000, Україна*

Дослідження динаміки кристалічних дефектів здійснюють нарівні з експериментальними і теоретичними також методами комп'ютерного моделювання процесів. Нерівноважні точкові дефекти утворюються, наприклад, при радіаційному опроміненні або швидкому охолодженні нагрітих зразків, вони зумовлюють міграцію власних і домішкових атомів.

Ключові слова: моделювання, дефекти, дифузія.

Стаття постуила до редакції 06.12.2007; прийнята до друку 15.02.2008

I. Моделювання радіаційного дефектоутворення

Для комп'ютерного моделювання твердого тіла методом молекулярної динаміки задають потенціали міжатомної взаємодії, умови для граничних атомів кристаліту, наприклад нескінченна матриця, що оточує мікрокристаліт ~104 атомів, може діяти пружними і в'язкими силами. Розрахунок триває від задання одному атому початкової швидкості і до затухання збурень, закінчення формування структури пошкодженої області [1].

Через те, що швидкість розвитку каскаду зміщень набагато більша за швидкість звуку в кристалі, можна вважати, що теплові коливання ніби миттєво зупинились, тобто теплові зміщення нагадують зміщення викликані наявністю структурних дефектів. Теплові зміщення помітні для таких процесів, де суттєве регулярне розташування, при розповсюдженні ланцюжка атом-атомних зіткнень (фокусони, краудіони), каналюванні, тощо [2].

Просторово скорельовані теплові зміщення у вигляді початкових умов вводяться у систему рівнянь з області кристаліту, таким чином формуючи одну реалізацію випадкового процесу. Потім шукані величини усереднюють по великому числу реалізацій. Поєднання методів молекулярної динаміки і Монте-Карло враховує теплові зміщення.

При моделюванні радіаційних дефектів за методом Біллера прослідковують розгалужену послідовність бінарних зіткнень кожного із зміщених атомів до повної його зупинки за рахунок непружних втрат на електронне гальмування. Напрямок руху для

партнерів, що зіткнулися, і енергія, передана атому мішені, розраховується в наближенні бінарних пружних зіткнень (в рамках класичної теорії зіткнень). Атом, що зупинився, з найблищим утворюють гантельну конфігурацію втілення. Всі дані про формування заносяться в таблицю пошкоджень, це дає змогу прослідкувати за внутрішньокаскадним радіаційним відпалом. Якщо близько до гантелі немає вакансії, то рекомбінація не відбувається і пошкодження стабільне. Як параметри використовують порогову енергію зміщень, розмір зони спонтанної анігіляції, конфігурації втілень, вакансій і їх кластерів.

Іонізаційні втрати радіаційної частинки є визначальними, якщо її швидкість перевищує швидкість електронів з К-оболонки атомів мішені. Непружна передача енергії електронам викликає структурні зміни в діелектриках і напівпровідниках. Іон при гальмуванні може змінювати число власних електронів, тому його середній ефективний заряд залежить від швидкості [3].

Помітний вплив на просторовий розподіл дефектів, їх щільність має температура кристалу. Її збільшення веде до анізотропії порогової енергії зміщення атомів, зміни геометрії каскадів, перекриття яких змінює еволюцію радіаційного пошкодження.

Основним механізмом зміщень при низьких температурах є динамічне заміщення, коли вибиті атоми утворюють витягнуті послідовності корельованих заміщень (динамічний краудіон), а втілення утворюються через кілька атомних відстаней від вакансії. Атоми, маючи велику енергію, можуть проходити відстань у кілька сталих ґратки не здійснюючи актів заміщення і не зупиняючись у

міжвузлівинах, однак при малих енергіях E до 1,5 кеВ каналювання не відіграє значної ролі. Для $E \sim 10 - 120$ кеВ в центральній частині каскаду область збагачується вакансіями та великими вакансійними кластерами, розміри яких ~ 5 раз більші за розміри кластерів втілення. Ці результати підтверджені даними іонної спектроскопії [4].

Енергія утворення стійкої пари E_d — виявляється значно більшою за суму енергій утворення окремих складових $E_{F1} + E_{FV}$, що приблизно дорівнює 3 - 5 еВ, в той час як E_d — порядку кількох 10 еВ [1].

Ембріональним радіаційним пошкодженням називають просторово розподілені дефекти, що залишилися після динамічних зміщень під час опромінення і які передують наступним довготривалим термічним перебудовам.

II. Моделювання рівноважних дефектів

Для моделювання методом молекулярної динаміки використовують емпіричні потенціали міжатомної взаємодії, наприклад потенціал Морзе

$$V(r) = V_m [\exp(-2\alpha(r - a)) - 2 \exp(-\alpha(r - a))],$$

де α — знаходимо з даних по стискуваності, а a — відповідає рівноважній відстані з мінімальним потенціалом V_m . Вигляд $V(r)$ підбирається так, щоб одержати узгоджені з експериментом значення повної енергії кристалу, сталої ґратки і констант пружності або інших макроскопічних характеристик структури.

Звичайно вважають, що енергія кристалу U_n є сумою енергій парних взаємодій атомів і та ж

$$U_n = 1/2 \sum V(r_{ij}),$$

Рівноважне розташування атомів в кристалі визначається r_0 — найменшою відстанню між атомами так що

$$\partial U_n / \partial r_0 = 0.$$

Однак змодельований кристал може бути нестійким за наявності тільки центральних сил.

Дефектом структури вважають порушення, при якому атоми зміщуються з вузлів більше ніж на 0,2 міжатомної відстані, область деформації поширюється на кілька міжатомних відстаней [4].

Вакансія утворюється при переході атома з об'єму кристалу на його поверхню, міжвузловинний атом при зворотньому переході. Такі переходи характеризуються ентальпіями утворення відповідних дефектів. Ентальпія процесу — це енергія процесу при сталому тиску.

Отже вакансія виникає, якщо атом, поверхневого шару, що утворює поверхню кристаліту, пори або дислокації переходить на цю поверхню, а атом глибшого шару займає його місце залишивши власне, яке і стає вакансією. Інакше цей процес називають проникненням вакууму у тверде тіло. Зазначимо, що розрив двох названих етапів приводить до утворення поруватих або аморфних поверхонь.

Утворення вакансій супроводжується пружною релаксацією локальних напруг навколо вакансії, що

проявляється у зміщенні атомів, які оточують вакансію у напрямку до її центру як, наприклад, у більшості металів, або від центру у іонних кристалах, бо у цьому випадку вакансію оточують однакові іони. При цьому виникають локальні викривлення ґратки. Розрахунки свідчать, що в алмазоподібних ґратках ефективний радіус вакансії складає приблизно 0.8 ковалентного радіуса атома; в ґратках з металічними зв'язками — він ще менший (приблизно 0.5 - 0.6R атома). Тому вакансії в металах і ковалентних кристалах приводять у більшості випадків до збільшення періода ґратки, або розрідження так само як домішки заміщення, атомний радіус яких менший ніж у атомів матриці. У іонних кристалах спостерігається протилежна картина.

Значні дисторсії і релаксації (викривлення ґратки навколо дефекту) вносять вклад в ентропію, чим нехтують при квантово-механічному підході.

Один з варіантів теорії точкових дефектів вважає їх включеннями у пружне середовище [4]. Наслідком цього є те, що зміщення u оточуючих атомів в залежності від відстані до дефекта зменшуються $\sim r^{-2}$, а деформації $\epsilon \sim r^{-3}$.

Міжвузловим називають атом (іон), розташований в невузловому положенні, він утворюється, якщо у міжвузля переходить атом з поверхневого шару, але якщо у міжвузля переходить атом в об'ємі кристалу (наприклад, під дією радіаційного опромінення), то утворюється дефект Френкеля.

Вважається, що радіус зони спонтанної рекомбінації френкелівської пари — порядку кількох сталих ґратки. Його можна оцінити за формулою [5]

$$R = (a e^2 / (\pi \epsilon \Delta H_m))^{1/2},$$

для PbTe діелектрична проникливість $\epsilon = 400$ і $R = 7A_0$, отже $R \approx a$. Мала зона нестійкості відповідає малій радіаційній стійкості.

Міжвузловий атом також викликає локальні пружні викривлення за рахунок значного зміщення у більшості випадків одного з оточуючих атомів, утворюючи з ним гантель. Наявність міжвузлових атомів у різних матеріалах приводить до зменшення періода ґратки або до локального ущільнення. Наявність френкелівської пари може проявитись по різному в залежності від потенціалу міжатомної взаємодії та граничних умов пов'язаних з розмірами кристаліту. Слід зазначити, що останнє твердження справедливе і в загальному випадку для ізольованих точкових дефектів.

Міжвузловий атом в металі, витісняючи сусіда зі свого вузла утворює з ним симетричну пару (гантель) з центром маси у цьому вузлі. Оскільки вакансії і міжвузлові атоми створюють деформації різного знаку, то між ними існують сили притягування. Міжвузловий атом може утворити краудіон. Основну частину енергії міжвузлового атома складає енергія пружного стискування об'єму ґратки.

Виходячи із залежності енергії дефектного і бездефектного вільних кластерів від числа частинок, що його утворюють знаходять енергію дефекту

спрямовуючи число частинок до нескінченості, або інакше ентальпія утворення однієї вакансії

$$\Delta H_f = H_{1V} - H_0,$$

є різниця ентальпій кристалу, що містить одну вакансію і бездефектного кристалу з такою ж кількістю атомів. Найпростіша оцінка ΔH_f - рівна енергії з розірваних мінус $z/2$ відновлених на уступі поверхні зв'язків. Нехай енергія зв'язку D , то для ГЦК металу з $z = 12$

$$\Delta H_f = 6 V_m.$$

Відповідне збільшення об'єму кристалу, що припадає на одну вакансію, утворену атомом, перенесеним на поверхню кристалу, рівне грубо одному атомному об'єму Ω_0 :

$$\Delta V = \Omega_0.$$

Важливою характеристикою є дилатаційний об'єм - δV , зумовлена вакансією зміна об'єму зразка при видаленні атома з кристалу

$$\delta V \sim -0,1 \Omega_0.$$

Такі оцінки перебільшені. Визначення енергії дефектів вимагає розв'язку квантовомеханічної задачі про знаходження енергії власного стану електронної системи кристалу з дефектом і кристалу без дефекту. Потрібно враховувати релаксацію ґратки навколо дефекту - зміщення атомів з невідданого положення.

В умовах термодинамічної рівноваги концентрація вакансій визначається за формулою

$$C_f = \exp(-\Delta H_f/kT),$$

при виводі цієї формули враховувалась тільки ентропія змішування. При ентальпії утворення вакансії $\Delta H_f = 1$ eV і $T = 300$ K концентрація вакансій $C_f = 10^{-17}$ є малою. Однак термодинамічно рівноважні вакансії як і всі дефекти впливають на структурно чутливі властивості: дифузію, пластичність, міцність.

III. Дифузія в кристалах

Дифузія один з найважливіших технологічних процесів при виготовленні електронних приладів і мікросхем. Незважаючи на велику наукову і технологічну значимість процесу дифузії, а також відому завершеність кремнієвої мікроелектронної технології, сьогодні не існує загальноприйнятої теорії дифузії і безперечних вимірів коефіцієнтів дифузії основних легуючих домішок для ряду технологічно важливих умов проведення цього процесу.

Якщо дифундують власні атоми, то такий процес називається самодифузією. Переміщення атомів в кристалах неодмінно повинно порушувати упорядкованість ґратки, а отже це переміщення має бути скоординоване з рухом атомів самої ґратки в області розміром у кілька координаційних сфер.

Коефіцієнт дифузії D дифундуючих у кристали атомів можна визначити як макроскопічно, так і мікроскопічно. Макроскопічно D зв'язує градієнт концентрації дифундуючих атомів C з їхнім потоком \mathbf{j} в одnorідному у інших відношеннях кристали і при

постійній по об'єму температурі наступним співвідношенням:

$$\mathbf{j} = -D \nabla C.$$

Це перший закон Фіка, де

$$D(T) = D_0 \exp(-Q/k_B T),$$

передекспоненційний множник D_0 не залежить від температури, Q - енергія активації. У експериментах часто виявляється саме така ареніусова температурна залежність. Однак це рівняння відповідає механізму дифузії контролюваному одним типом точкових дефектів, хоча часто у бінарному напівпровіднику є кілька типів власних і домішкових дефектів.

У загальному випадку коефіцієнт дифузії є симетричним тензором другого рангу. Однак у кубічних кристалах він зводиться до скалярної величини, це означає що дифузія в них є ізотропною.

Другий закон Фіка описує розподіл концентрації дифундуючих частинок у різних точках в залежності від часу (закон збереження речовини):

$$\partial C / \partial t = -\text{div } \mathbf{j} = D \nabla^2 C.$$

Представимо два розв'язки цього рівняння: дифундуюча речовина проникає в кристал з джерела сталої нескінченної ємності C_0 (при дифузії з іншої фази): $t > 0$

$$C = C_0 \text{erfc}(x/(2(Dt)^{1/2}));$$

речовина проникає з змінної скінченної ємності (з тонкого шару) з початковою концентрацією на одиницю площі A

$$C = A/(\pi Dt)^{1/2} \exp(-x^2/(4Dt)).$$

Відповідно до мікроскопічного визначення, компонента коефіцієнта дифузії по осі x D_x , пов'язана з середньоквадратичним зміщенням $\langle \Delta x^2 \rangle$ по координаті x і середнім інтервалом часу $\langle \Delta t \rangle$, за який це зміщення відбувається, співвідношенням

$$D_x = \langle \Delta x^2 \rangle / \langle \Delta t \rangle,$$

або

$$D = \Gamma_x d^2/2,$$

де $\Gamma_x = \Gamma_y = \Gamma_z = s \Gamma$, Γ_x — частота стрибків вздовж осі Ox , Γ — повна частота перескоків, $s = 1/3, 2/3, 1$ відповідно для ПК, ГЦК, ОЦК, d — найближча відстань між сусідніми вузлами [6].

Мікроскопічне визначення є відправною точкою теоретичної інтерпретації коефіцієнта дифузії.

Механізми дифузії ділять на вакансійний і міжвузловий: прямий по міжвузлям; по міжвузлям з витісненням з вузлів, для нього характерна низька енергія активації; краудіонний дисоціативний. Розглядають також дифузію прискореними шляхами: дислокаціями, границями зерен.

Міжвузловий атом мігрує стрибаючи зі свого початкового положення у сусіднє еквівалентне йому або витісняючи сусіда з вузлового положення. При вакансійному механізмі дифундуючий атом переміщається у сусідній вузол, якщо той виявився порожнім унаслідок теплового народження вакансії. Для першого механізму потрібен лиш стрибок через бар'єр ΔG_m , його ймовірність пропорційна

$$\exp(-\Delta G_m/kT),$$

для другого ця ймовірність зменшується на ймовірності виявлення вакансії у сусідньому вузлі, тобто

$$\exp(-\Delta G_m / kT) \exp(-\Delta G_f / kT).$$

Частоти успішних перескоків атома через бар'єр ΔG_m з вільною енергією активації переміщення (migration) визначається формулою:

$$v = v_0 \exp(\Delta S_m / k) \exp(-\Delta H_m / kT),$$

де v_0 - дебаївська частота коливань атома у вузлі ґратки, сусідньому з дефектом. В алмазній ґратці

$$v_0 = (8\Delta H_m / 3ma^2)^{1/2},$$

де m - маса дифундуючого атома, a - стала ґратки [6].

Величини ентальпій і ентропій вказаного процесу залежать від стану дефектності структури кристалічного тіла. Вважають, що вклад міжвузловинних атомів у процеси дифузії при термодинамічній рівновазі малий у порівнянні з вкладом вакансій.

Теорія перехідного стану: вводиться проміжний критичний стан; вважається, що для атома, який знаходиться у цьому стані ймовірність завершення стрибка рівна 1. Тому розрахунок частоти стрибків при даній температурі зводиться до оцінки швидкості досягнення цього проміжного становища.

Величину ΔH_m оцінювали за енергією активації самодифузії і енергією утворення вакансій

$$\Delta H_m = Q - \Delta H_f.$$

Енергія активації дифузії рівна різниці ентальпій в точці перевалу і сідловій точці:

$$Q = H^* - H_s.$$

В більшості ГЦК металів $Q \approx (0,6 - 0,7)Q_{\text{випаров.}}$

При температурі плавлення коефіцієнт дифузії приблизно однаковий для всіх металів з однаковою ґраткою. Для ОЦК $D \approx 10^{-7}$ см²/с, для ГЦК $D \approx 10^{-8}$ см²/с. Плавлення відбувається при досягненні певної концентрації вакансій.

У рамках динамічної теорії стрибок результат такої флуктуації в рівноважній ґратці, при якій один атом набуває великої амплітуди зміщення в потрібному напрямку, а інші атоми розступаються і дають йому дорогу, так що він може переміститись, не викликаючи значного збільшення потенціальної енергії ґратки. Обмежень на час стрибка такий підхід не накладає.

Зміщення атома у гармонічному наближенні

$$x_i = \sum \alpha_{ik} \varepsilon_k / 2 \cos(2\pi(\nu_k t + \delta_k))$$

ε_k , ν_k , δ_k — енергія, частота, зсув фаз k -ої коливної моди. Зсув фаз розподілений випадково, α_{ik} — ваговий множник, $\alpha_{ik} \varepsilon_k / 2$ — амплітуда зміщення k -ої моди, $U = \sum \varepsilon_k$ — внутрішня енергія системи.

Першою задачею дослідження дифузії компонент і домішок в напівпровіднику є знаходження механізму міграції. Для цього визначають дефект відповідальний за дифузійний стрибок. Цю інформацію одержують з залежності коефіцієнта дифузії від тиску пари легкої компоненти і рівня легування матеріалу [7].

IV. Дефектоутворення і дифузія в халькогенідах свинцю і олова

Розглянемо сучасні уявлення і ідеї, що стосуються дефектоутворення і дифузії в бінарній сполучі AIVBVI із структурою типу NaCl, для яких на сьогодні не існує достатніх вимірів коефіцієнтів дифузії основних легуючих домішок.

Кристалічна ґратка реального монокристалу і особливо полікристалічна плівка солі містить крім різноманітних типів власних дефектів структури ще й багато інших, пов'язаних з розчиненими хімічними елементами. Такий елемент називається заміщуючим, якщо його атоми займають регулярні положення у вузлах ґратки розчинника, заміщаючи його атоми. Коли розчинені атоми займають вільні міжвузлові положення в кристалічній ґратці розчинника, про розчин говорять як про розчин упровадження. Багато хімічних елементів розчиняється в халькогенідах свинцю і олова як у міжвузловому, так і у заміщуючому вигляді. Однак відношення розчинностей у цих станах змінюється від елемента до елемента на кілька порядків величини. Для елементів груп IIIA, IVA і VA характерна здатність утворювати міцний металічний зв'язок з власними атомами підґраток металу і халькогену, в наслідок чого вони займають виключно вузлові положення. Низька енергія іонізації в такому стані робить ці елементи ідеальними легуючими домішками, які визначають електричні властивості сполук.

Відомо, що PbS, PbSe, PbTe і SnTe кристалізуються у структурі типу NaCl. За типом хімічного зв'язку ці солі відносять до полярних напівпровідників з високою ґраткову поляризаційною здатністю. Зв'язок змішаний іонно-ковалентно-металічний. Сполуки кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії, яке спричиняє високі концентрації носіїв струму, що зберігаються при низьких температурах, і також флуктуаційні викривлення енергетичних зон. На основі цього автори [8] вважають солі свинцю домішковими напівметалами.

Отже можна вважати, що метал при вирощуванні кристалу створює щільну ГЦК упаковку, а халькоген займає октаедричні порожнини. У металічних сполуках вузли щільної упаковки також зайняті атомами більших розмірів.

Важливою особливістю точкових дефектів, що суттєво впливає на їх поведінку у речовинах з достатньо широкою забороненою зоною і ковалентним та іонним зв'язком, є те, що вони можуть знаходитись у електрично нейтральному або іонізованому станах та утворювати глибокі енергетичні рівні. Іонізований стан є електрично активним, дефект у цьому випадку є донором або акцептором електронів.

В металах і матеріалах з вузькою забороненою зоною електрони провідності екранують і нейтралізують електрично активні дефекти. Тому дефекти донорного і акцепторного типів в металах практично не проявляють свого електричного стану.

Енергетичні рівні є не глибокими і можуть утворювати домішкову смугу зменшуючи термічну ширину забороненої зони. Аналогічно, на температурних залежностях концентрації носіїв струму в солях свинцю в широкому температурному діапазоні спостерігаються слабкі зміни, що відповідають області збіднення домішкової провідності.

Якщо в структурі типу NaCl атоми обох сортів мають близькі атомні номери, наприклад, як свинець і телур, і проявляють однакову поведінку, то структуру можна вважати типу α - Po (елемент VI групи), що має примітивну кубічну ґратку. Такі структури є рихлими для дифузантив.

Енергії утворення вакансій в PbTe становлять 0.3 eV для металу і 1.7 eV для халькогену [9]. Отже термодинамічно рівноважна концентрація вакансій металу при $T = 300\text{K}$ складає $4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Відомо, що міжвузловий Te в PbTe є практично нейтральним донором, а Pb є зарядженим донором. Тобто в міжвузловинному тетраедричному

положенні перший знаходиться в атомному нейтральному стані, а другий у іонізованому позитивно, що свідчить також про утворення ґратки свинцем.

В PbTe збагаченому Pb дифузія здійснюється за допомогою міжвузловинних атомів з $Q = 1,04 \text{ eV}$, а у збагачених Te за допомогою вакансій свинцю з $Q = 2,65 \text{ eV}$, що говорить про зміну механізму самодифузії свинцю при проміжних складах. Самодифузія Te в області гомогенності при збільшенні вмісту телуру зростає, передбачається наявність міжвузлового механізму дифузії [9].

Робота частково фінансується ДФФД МОН України (державний реєстраційний номер 0107U006769)

Салій Я.П. – канд. Фіз.-мат. наук, доцент.

- [1] Ю.А. Осипьян. Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ. — Л.: Наука, (1980).
- [2] А.Н. Орлов. Введение в теорию дефектов. — М.: Высшая школа, (1983).
- [3] И.А.Ахиезер, Л.Н.Давыдов. Введение в теоритическую радиационную физику металлов и сплавов. — Киев: Наукова думка, (1985).
- [4] В.В. Кирсанов. Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ //УФН. **142**. 2. сс.219 - 264 (1984).
- [5] Ж. Бургуен, М. Ланно. Точечные дефекты в полупроводниках. — М.: Мир, (1985).
- [6] Д.С.Бокштейн, С.З.Бокштейн, А.А.Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. — М.: Металлургия, (1974).
- [7] Ф.А.Зайтов, Ф.К.Исаев, А.В.Горшков. Дефектообразование и диффузионные процессы в некоторых полупроводниковых твердых растворах. — Баку: Азер. Гос. Изд., (1989).
- [8] Ю.Н.Равич, В.А.Ефимова, В.А.Смирнова. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe, PbS. — М.: Наука, (1968).
- [9] Н.Х.Абрикосов, Л.Е.Шелимова. Полупроводниковые материалы на основе соединений AIVBVI. — М.: Наука, (1975).

Ya.P. Saliy

Computer simulation of defects formation and diffusion in solid states

*Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine*

The dynamics of crystal defects is investigated both experimental, theoretical methods and the computer simulation of processies. The unstable point defects are formed for example by radiation influencies or quick cooling of heated examples. The defects cause a migration of own atoms or impurities.