

29-09-50

Грозовский

Научный совет по проблеме:
„РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА“

Секция № 5

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ УССР
КРИВОРОЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

по машинному моделированию
дефектов в кристаллах

г. Кривой Рог

1978 г.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА
ДВОЙНИКОВЫХ И МЕЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ И ТРЕЩИН
А.Н. Орлов

Изложены современные представления о структуре границ двойников, большеугловых границ зерен и вершин трещин как на атомном уровне, так и в дислокационных моделях.¹ Элементами реальной структуры двойниковых и мезеренных границ являются двойниковые и зернограничные дислокации. Для описания упругих полей трещин вводятся раскалывающие дислокации. Большинство результатов по атомной структуре границ и трещин получено с помощью ЭМ.

I. Введение

Атомная структура поверхностных дефектов и трещин в кристаллических телах и ее перестройки представляют не меньший интерес, чем значительно подробнее изученная структура точечных дефектов и дислокаций. Важнейший тип поверхностных дефектов — границы зерен — определяет многие макроскопические свойства поликристаллов, а трещины — механизм разрушения.

Машинное моделирование атомной структуры поверхностных дефектов и трещин уже позволило решить ряд задач физического металловедения. Эти результаты обсуждаются в настоящей лекции. Однако, расчеты в этой области находятся еще в зачаточном состоянии по двум причинам. Во-первых, в отличие от расчетов структуры точечных и линейных дефектов они требуют рассмотрения значительно

большого числа атомов и, соответственно, более мощных ЭВМ. Во-вторых, общая теория трещин и особенно границ зерен еще далека от завершения.

Мы не останавливаемся на рассмотрении атомной структуры внешней поверхности кристалла, поскольку исследование механизмов ее формирования составляет предмет отдельного раздела физики кристаллов /см./1//. Не рассматриваются также дефекты упаковки, мефазные границы и антифазные границы в упорядочивающихся сплавах. Дело в том, что лишь за последние годы достижения электронной теории металлов /2/ позволили подойти к задаче о конструировании потенциалов межатомного взаимодействия, допускающих вычисление энергии подобных дефектов /см. напр. /3//.

Предметом лекции являются вопросы теории и расчетов атомной структуры двойниковых границ, большеугловых границ зерен и трещин.

2. Границы двойников.

Одним из простейших видов поверхностных дефектов являются границы двойников. Двойниковая граница характеризуется изменением порядка укладки атомных плоскостей и может рассматриваться как своеобразный дефект упаковки.

Атомная структура границы двойника в ОЦК кристалле, где плоскость двойникового сдвига является плоскость $\{112\}$, исследовалась методом машинного моделирования /4-6/. Существуют две устойчивые конфигурации - локализованная и раз-

мазанная /рис.1/. По расчетам /6/, при "глубоком" потенциале межатомного взаимодействия /рис.2/ меньшей энергией обладает локализованная конфигурация, при "мелком" - размазанная /табл.1/.

Дефект упаковки в кристалле может обрываться на частичной дислокации. Помещение частичной дислокации на границу двойника приводит к ее перемещению в соседнюю плоскость /рис.3/ и к образованию уступа на границе. Как видно из рис.3, вблизи уступа наклонные к границе двойника атомные плоскости выше границы располагаются реже, чем ниже границы. Конфигурация напоминает растяжение и сжатие кристалла вблизи краевой дислокации. Чтобы показать присутствие дислокации в рассмотренном участке кристалла, следует вычислить упругие смещения $\bar{u}(\bar{r})$ и построить контур Бюргерса, охватывающий уступ. Если интеграл $\bar{b} = -\oint_C \bar{u} d\bar{r}$, взятый по этому контуру C , окажется отличным от нуля, контур содержит дислокацию, а \bar{b} является ее вектором Бюргерса. Проще, как известно, построить контур, проходящий по узлам некоторой вспомогательной решетки, подобно тому как в случае полной дислокации контура Бюргерса проводится по узлам кристаллической решетки, занятыми атомами. Рассмотрим это построение на простейшем примере двойниковой границы в ГЦК решетке. Эту решетку можно представить как наложение плотно упакованных атомных плоскостей $\{111\}$ в порядке ...ABCABC..., рис.4а. Расположение

атомных плоскостей у границы двойника представлено на рис.4б. Вспомогательная решетка, которую требуется построить, содержит в каждой плоскости $\{III\}$ все три сорта узлов А, В, С, которые в принципе могут занимать атомы. Наряду с кружками, узлами вспомогательной решетки являются точки пересечения изображенных на рисунке плоскостей $\{III\}$ и $\{II_2\}$. Введем теперь в нашу вспомогательную решетку обрывающуюся в плоскости границы двойника подплоскость D /рис.4в/ так, чтобы по мере удаления от линии обрыва взаимные смещения соседних плоскостей постепенно спадали, и разместим по узлам вспомогательной решетки атомы в том же порядке, что и слева от экстраплоскости D, в частности, в каждой из плоскостей А, В, С, ... каждый узел должен быть занят атомом. Как видно, при таком построении граница двойника переместилась из плоскости А в соседнюю.

Построение контура Бюргерса, проходящего по узлам вспомогательной решетки невозмущенной /рис.5а/ и с экстраплоскостью /рис.5б/, показывает, что во втором случае контур имеет невязку, меньшую периода идентичности ГЦК решетки. Поэтому построенная дислокация является частичной. Ее вектор Бюргерса лежит в плоскости границы /плоскости двойникования/ и равен $\frac{a}{6} \langle II_2 \rangle$. Как можно видеть из рис.4, перемещение этой дислокации в плоскости приводит к переводу ориентации кристалла ниже границы в двойниковую и наоборот. Поэтому такие дислокации называются двойниковыми. В ОЦК решетке плоскость двойникования является плоскостью $\{II_2\}$, а вектор Бюргер-

са двойнивающей дислокации равен $\frac{a}{6} \langle 111 \rangle$.

Чтобы двойник рос, надо каждой атомной плоскости, параллельной плоскости двойникового, пропустить двойнивающую дислокацию. Такой рост обеспечивается полус. лм механизмом, впервые предложенным Коттрелом и Билби /8/. Рассмотрим пример полусного механизма. Пусть на дислокации в ОЦК решетке с вектором Бюргерса $[100]$ имеется ступенька АВ рис.6, лежащая в плоскости $(\bar{1}\bar{1}2)$. В этой плоскости выгодно расщепление ступеньки с образованием дефекта упаковки между частичными дислокациями. Если под действием внешнего напряжения частичная дислокация $\frac{a}{6}[111]$ развернется около полюсов А и В в замкнутую петлю, дефект упаковки распространится на всю плоскость $(\bar{1}\bar{1}2)$, а двойнивающая дислокация, проделав полный оборот вокруг полусной дислокации, имеющей винтовую компоненту вектора Бюргерса в направлении нормали к плоскости $(\bar{1}\bar{1}2)$, окажется в соседней атомной плоскости. Проделав следующий оборот, двойнивающая дислокация увеличит толщину двойниковой прослойки еще на одно междоузельное расстояние и т.д.

Геометрические условия функционирования полусных механизмов двойникового исследования Гринберг с соавт./9/. Оказалось, что рассмотренная в /8/ реакция расщепления дислокации этим условиям не удовлетворяет и для реализации механизма /8/ требуются дополнительные дислокационные перестройки /10/.

Другой - динамический - механизм роста двойника основан на явлении потери устойчивости структуры ядра

быстро движущейся дислокации, сопровождающейся рождением дислокационного диполя /II/. Применительно к винтовой дислокации в ОЦК решетке этот механизм исследован с помощью ЭВМ /12/. При напряжении $\sigma = 0,133 \mu$ / μ - модуль сдвига; пороговое напряжение двойникования при выбранном потенциале оценено в $0,65 \mu$ / движущаяся в плоскости

($11\bar{2}$) дислокация распадается на три частичные с вектором Бюргерса $\frac{1}{6} [111]$ в соседних параллельных плоскостях, причем, крайние дислокации тройки рождает в соседних плоскостях новые диполи двойнивающих дислокаций /рис.7/. Поскольку полные источники двойнивающих дислокаций наблюдаются редко, а образование двойниковой обычно идет с большой скоростью, есть основания считать, что динамический механизм играет существенную роль при образовании двойников.

3. Большеугловые границы зерен

3.1. Классификация границ. Атомная структура границ.

Долгое время считалось, что атомная структура большеугловых границ зерен характеризуется огромным числом конфигураций и искать микроскопические приемы их описания безнадежно. Однако, прямые наблюдения границ в ионном проекторе показали, что толщина граничного слоя, в котором расположение атомов существенно отличается от их расположения в объеме кристалла, составляет всего 2-3 межатомных расстояния, а в плоскости границы наблюдается известная периодичность атомных конфигураций. Это позволяет поставить вопрос об определении атомных конфигураций повторяющихся элементов структуры границы, содержащих не больше

нескольких десятков атомов. Расчет конфигурации доступен современным ЭВМ, как показывает расчет ядра расщепленной дислокации, вершины микротрещины и др.

Тогда встает вопрос о классификации элементов структуры границы и об их взаимосвязи с параметрами макроскопического описания границы. Произвольная плоская граница характеризуется, как известно, 5-ю такими параметрами. Три из них определяют взаимную разориентацию двух кристаллов / единичный вектор оси поворота $\bar{\theta}/|\bar{\theta}|$ и величина θ угла поворота около этой оси/, два параметра — на разведение единичного вектора нормали \bar{n} к плоскости границы.

Если совместить в начале координат два узла развернутых на угол θ кристаллов I и 2, то существуют специальные углы $\bar{\theta}_{\alpha}$, при которых на сравнительно близком расстоянии /менее 10-ти межатомных/ от начала найдется вторая пара совпадающих узлов, а тогда в силу трансляционной инвариантности решеток существует трехмерная решетка совпадающих узлов /PCU/. Число узлов в одном кристалле, приходящееся на один совпадающий, принято обозначать через Σ , так что Σ^{-1} есть доля совпадающих узлов.

Удобно выделить ориентации плоскости границы, при которых она проходит через возможно ближе расположенные совпадающие узлы. Такие ориентации назовем специальными (\bar{n}_{α}) . Очевидно, они отвечают низкоиндексным плоскостям PCU.

Произвольную разориентацию $\bar{\theta}$ можно представить как близкую специальную, исправленную на малый угол разворота:

$\bar{\theta} = \bar{\theta}_{\alpha} + \delta\bar{\theta}$. Разворот $\delta\bar{\theta}$ можно осуществить, совместив

специальную границу $\{\bar{\theta}_{oi}, \bar{\pi}_{oi}\}$ со стенкой или сеткой дислокации /обычных решеточных или зернограницных, см. ниже/, отвечающей углу $\delta\bar{\theta}$. В действительности не все разориентации можно представить указанным способом со столь малыми $\delta\bar{\theta}$, что его можно реализовать дислокационной сеткой. Как показывают оценки /12а/, при случайном распределении зерен поликристалла по ориентациям 10-15% всех границ оказываются между зернами специальной разориентации или близкой к ней. Подавляющее большинство остальных границ могут быть описаны так называемой моделью сопрягающихся плоскостей /*plane matching model*/ /12б, 12в/, в которой вдоль границы стыкуются почти параллельные плотно упакованные плоскости; однако, сопрягающиеся зерна развернуты вокруг нормали к этим плоскостям на произвольный угол. Хотя атомная структура таких границ пока не выяснена, дифракционные эффекты, обусловленные слабо разориентированными семействами плоскостей, наблюдаются на опыте /12б, 12г/.

В другой - дисклинационной - модели неспециальных границ /12д/ хорошее сопряжение, соответствующее нескольким специальным разориентациям θ_{oi} , достигается чередующимися локальными упругими поворотами решетки на углы $\pm\delta\theta_i$, на которые данная разориентация θ отличается от одной из специальных θ_{oi} . При этом возникает в приграничном слое поля напряжений дисклинационных диполей, собственная упругая энергия которых компенсируется выигрышем поверхностной энергии участков границы при замене их неспециальной разориентации /плохого сопряжения/ на специальную /хорошего

сопряжения/.

Поэтому мы рассмотрим сначала атомную структуру специальных границ $/O_0, P_0/$. Для ее описания введем в рассмотрение вспомогательную решетку, аналогичную построенной при рассмотрении двойников. Эта решетка называется решеткой зернограницных сдвигов $/\text{РЗ}/$.

Ограничимся для простоты рассмотрением кубических кристаллов. Для них РЗ также кубическая, причем плоскости одного ее семейства параллельны плоскости границы и проходят на таких расстояниях, чтобы каждый атом в том и другом кристалле лежал в одной из плоскостей. Плоскости двух других семейств перпендикулярны границе и повернуты около \vec{P}_0 так, чтобы ретикулярная плотность атомов на них была максимальной. Точные выражения для базисных векторов РЗ даны в $/13/$. Там же приведена классификация границ на симметричные и квазисимметричные, содержащие только совпадающие узлы, и не-симметричные, содержащие еще и несовпадающие узлы решеток 1 и 2.

Пример РЗ для симметричной границы наклона с $Z=0,5$ в простой кубической решетке представлен на рис. 8. Если сдвинуть кристалл 2 относительно кристалла 1 параллельно границе на вектор $\vec{u} = 2mb_0 / b_0$ базисный вектор РЗ, целое число/, то в наложении решеток 1 и 2 совпадающими станут другие узлы. Для $m = -1$ они помечены на рис. 8 большими светлыми кружками. При этом граница уже не проходит через совпадающие узлы. Возможны, очевидно, многие другие взаимные сдвиги решеток 1 и 2, от-

вещающие разным значениям m и сохраняющие РСУ, но различающиеся атомной структурой границы. Аппарат РС позволяет указать все геометрически возможные атомные структуры границы. Некоторые из них могут содержать замкнуто перекрывающиеся атомы, расположенные в близких узлах РС, например А и А' на рис. 8. Какие из геометрически возможных структур реализуются практически, определяется энергией границы. Поэтому все геометрические выводы теории РС должны быть проверены расчетами энергии.¹

Как и при расчете энергии ядра дислокации и других дефектов структуры, при вычислении энергии границы принимают, что она равна сумме энергий центральных взаимодействий соответствующих пар атомов i и j $U_{ij}(r_{ij})$, расположенных на расстоянии r_{ij} .

х/ Выбор потенциала $U / r /$ определяется теми же соображениями, что и при расчете энергии других дефектов /16/. Граничным условием является величина взаимного сдвига \bar{U} кристаллов 1 и 2 параллельно плоскости границы, отсчитываемая, например, от положения, когда граница проходит через совпадающие узлы. Если /условно/ принять конфигурацию $\bar{U} = m = 0$ за исходную, другие $/m \neq 0/$ следует назвать зернограницными дефектами упаковки /ЗДУ/, а разность энергии конфигурации m и исходной - энергией ЗДУ γ . Разумеется, для некоторых m может оказаться, что $\gamma < 0$. Наиболее выгодной является конфигурация с наибольшим $|\gamma|$, $\gamma < 0$. Некоторые конфигурации границы $\Sigma = 10$ представлены на рис. 9. Строго говоря, следует учи-

х/ Имеются указания /14/, что электроны проводимости вносят существенный вклад в энергию границы, см. также /15/.

нали \vec{n} , дислокация сидячая. Экстраплоскость в последнем случае параллельна границе и периодически расположена вдоль границы на расстояниях одноименные сдвиги ЗД обеспечивают дополнительный разворот кристаллов на угол $\delta\theta \approx K C_0 / \epsilon$, где C_0 - базисный вектор РЭС, направленный вдоль \vec{n} , K - целое число /не обязательно, чтобы минимальной энергией обладала сидячая дислокация с наименьшим вектором Бюргерса/. Как и в случае двойниковых дислокаций, с зернограницными дислокациями связаны уступы на границе.

Рассмотренные ЗД, введение которых приводит к нарушению порядка укладки атомных плоскостей РЭС, то-есть к появлению ЗДУ, естественно назвать частичными и отличать от полных ЗД, введение которых не нарушает порядка укладки и, следовательно, атомной структуры границы. Можно показать, что при заданном Σ существует 2 полные и $\Sigma - 2$ частичных зернограницных дислокаций и соответствующее число различных ЗДУ /20/.

Между частичными и полными ЗД возможны реакции, в результате которых изменяется атомная структура прилегающих участков границы.

Скольжение ЗД обеспечивает взаимное проскальзывание двух кристаллов и, поскольку ЗД связаны с уступами, также и миграцию границы.

3.3. Взаимодействие большеугловых границ зерен с решеточными дислокациями .

Остановимся кратко на трех проявлениях взаимодействия решеточных дислокаций с границами зерен, которые

легко понять и количественно описать с помощью ЗД, если учесть реакции между решеточными и зернограничными дислокациями, которые идут по обычной схеме

$$b_1 + b_2 + \sum_{i=1}^N b_i \alpha_i = 0, \quad /1/$$

где b_1 и b_2 вектора Бюргерса решеточных дислокаций в первом и втором кристаллах, b_i векторы Бюргерса ЗД, α_i целые числа, $N(\Sigma)$ — число различных ЗД.

а/ Распад решеточной дислокации на границе. Электроно-микроскопические снимки показывают, что решеточная дислокация, вошедшая в границу, распадается на несколько зернограничных /21/. Это явление наблюдается не во всех случаях, например, в алюминии оно имеет место, в нержавеющей стали дислокация решеточная не "разменивается" на зернограничные /22/. Превращение идет по реакции /1/, причем $b_2=0$.

б/ Образование решеточных дислокаций на уступах. Скольжение ЗД возможно на атомно гладких участках границы. Уступы являются препятствиями, возле которых образуются скопления ЗД. Если подживающее напряжение σ достаточно велико для слияния нескольких ЗД и на уступе возможна реакция с образованием решеточной дислокации, причем "остаток" зернограничного сдвига может уйти в виде скользящей ЗД по другой грани уступа, уступ будет работать как источник ЗД. Если же остаточная дислокация сидячая, она блокирует уступ и затрудняет подход новых ЗД. При достаточно большом на уступе возможно раскрытие микротрещины /23/.

Зарождение решеточных дислокаций на границах наблюдалось неоднократно как в электронном микроскопе, так и методом декорирования /24/. Иногда испускаемые границей ряды дислокаций ошибочно принимают за скопления, податные к границе /25/.

в/Прохождение решеточной дислокации через границу /26/. Сохранение вектора Бюргерса обеспечивается в соответствии с /1/ возникновением на границе "разностной" ЗД. Проще всего это иллюстрируется на примере симметричной границы наклона /рис. II/. На границе происходит перестройка ядра вошедшей дислокации b_1 , в результате которой образуется дислокация b_2 и уступ, связанный с зернограницной дислокацией Δb , которая в рассматриваемом случае симметричной границы наклона является скользящей. Поэтому уступ не блокируется и по данной плоскости скольжения могут пройти следующие дислокации. Более сложные случаи рассмотрены в /26/.

3.4. Миграция границ.

При пластической деформации поликристалла /27/, а также при его выдержке при повышенной температуре наблюдается миграция межзеренных границ. Миграция является термически активированным процессом. Его движущая сила ΔQ в первом случае есть работа внешнего напряжения, во втором случае - энергия, освобождающаяся при аннигиляции дефектов решетки /первичная рекристаллизация, $\Delta Q = 10^7 - 10^9$ дин/см² либо при уменьшении границ зерен /вторичная рекристаллизация, $\Delta Q = 10^5 - 10^7$ дин/см²/. Поскольку энергия активации этих процессов, как показывает эксперимент, - величина атом-

ного порядка, в разных моделях /см. напр. обзор /28// миграция границ рассматривалась как последовательность термоактивированных перескоков отдельных атомов " из одного зерна в другое" и скорость границы представлялась формулой в виде:

$$U_B = v_D a \frac{a_0}{kT} f(C_i) e^{-U/kT}, \quad /2/$$

где v_D частота порядка дебаевской, а межатомное расстояние /"длина скачка атома"/. U энергия активации, C концентрации вакансий в кристаллах 1 и 2 на границе, вид функции f определяется моделью.

Выражения типа /2/ дают преуменьшенные значения предэкспоненциального множителя /29/, поскольку они не учитывают кооперативный характер перестройки атомов на границе. Типичным примером такой перестройки является перемещение малоугловой границы - дислокационной стенки /30/. При миграции большеугловых границ в атомных перестройках участвуют зернограницные дислокации и процессы более сложные. Мы уже видели, что скольжение ЗД, связанной с уступом, вызывает перемещение границы. Однако, скорость миграции определяется по-видимому не столько скоростью скольжения отдельных ЗД, сколько процессами на уступах и стыках зерен, лимитирующих зарождение ЗД и их прохождение через эти барьеры. Известны и другие более или менее детализированные модели кооперативных перестроек при миграции /31, 32/. Сводятся ли они во всех случаях к перемещениям зернограницных дислокаций, покажут дальнейшие исследования.

Поскольку примесные атомы сильно взаимодействуют с границами зерен и с зернограницными дислокациями, они заметно влияют на скорость миграции границ. Исследования микромеханизмов этих взаимодействий практически еще нет.

4. Трещины

4.1. Определение. Классификация.

Под трещинами в широком смысле понимают любые нарушения сплошности твердого тела, наименьшие размеры которых превосходят радиус действия Γ_0 сил сцепления, то-есть 2-3 межатомных расстояния. Трещины следует рассматривать наряду с точечными дефектами, дислокациями и поверхностными дефектами как равноправные элементы дефектной структуры твердого тела.

В зависимости от того, обладает ли нарушение сплошности в ненагруженном теле собственным полем напряжений или нет, его называют трещиной / в узком смысле слова / или порой. Примерами дефектов первого типа являются дислокационная трещина, которая возникает в результате слияния нескольких краевых дислокаций /рис.12а/, и упругая трещина, устойчивая в неоднородном поле растягивающих напряжений σ /х/, эипра которого представлена на рис. 12б. Пора может возникнуть в результате коалесценции вакансий или разноименных дислокаций /рис.13/.

Для описания пор требуется несколько параметров, определяющих ее размеры, для описания трещин - сверх того еще параметры, характеризующие поле напряжения. В простейшем случае двумерной задачи размеры трещины задаются длиной $2c$, раскрытие в поперечном направле-

нии h определяется мощность дислокационного клина, а в случае упругой трещины - условиями нагружения. Для описания упругого поля трещины удобно пользоваться представлением о /фиктивных/ раскалывающих дислокациях. Они распределены по сечению трещины так, что создаваемое ими поле напряжений совпадает с полем напряжений вокруг трещины. Распределения раскалывающих дислокаций указаны на рис. 12 для приведенных там параметров. В случае дислокационной трещины решеточные дислокации, свалившиеся в полость трещины превратились в раскалывающие. В упругой трещине раскалывающие дислокации образуют диполи, зарождающиеся по мере раскрытия трещины.

Различаются трещины скола, сдвига и среза, отвечающие напряженным состояниям типа I, II, III /рис. 14 /33//. Раскалывающие дислокации образуют в них конфигурации оборванной стенки краевых дислокаций /I/, плоскостного скопления краевых /II/, и винтовых /III/ дислокаций.

4.2. Структура вершины трещины.

Поскольку минимальный размер трещины по определению не меньше 2-3 межатомных расстояний, а в двух измерениях размеры могут быть значительно больше, полное исследование атомной конфигурации трещины представляет даже для современных мощных ЭВМ непосильную задачу. Поэтому на атомном уровне ограничиваются рассмотрением наиболее интересного участка по-

верхности трещины - ее вершины.

Некоторое представление об атомной структуре вершины дают уже расчеты ядра одиночной краевой дислокации /34,35/. Область на продолжении оборванной экстраплоскости можно считать зародышем трещины, поперечные размеры которого, правда, не превышают одного межатомного расстояния.

При слиянии нескольких дислокаций формируется нарушение сплошности, берега которого разведены на расстояние, превышающее радиус действия сил сцепления, а вершина сохраняется острой. Ее форма рассчитывалась с помощью ЭВМ в плоскости модели для α -железа /36/ и для кремния при разных значениях приложенного растягивающего напряжения и полной длины трещины. Расчеты для железа выполнены с I-м потенциалом Джонса /7/. Трещина располагалась в плоскости /010/, ее фронт был направлен вдоль [001]. Критическое значение микроскопического коэффициента интенсивности напряжений, при котором трещина теряет устойчивость, составляет $K=K_c = \sqrt{2\gamma E} = 0,77 \text{ мм}^{-3/2}$. Между тем, при $K/K_c = 1,24$ вершина трещины оставалась устойчивой /рис.15/. При $K/K_c = 2,1$ наблюдалось затупление вершины, сопровождающееся выпуском дислокации, а при $K/K_c = 3,1$ - скол по плоскости /110/, а не ожидаемое удлинение трещины в ее плоскости /100/, для которой γE /100/ остается всего $0,65 \gamma E$ /110/. В качестве возможных причин такого поведения обсуждается а/ неучет примесей внедрения, /7/, центральный потенциал /7/, в/ неучет перегибного механизма роста тре -

щины /см. ниже/.

Расчет /37/ вершины трещины в плоскости /III/ с фронтом вдоль OII в решетке алмаза, кремния и германия под растягивающим напряжением требовал учета нецентральных взаимодействий атомов. В выражение для энергии введены помимо слагаемых, описывающих с помощью потенциала Морза удлинение межатомных связей, слагаемые, пропорциональные квадрату $|\Delta\psi|^2$ отклонения валентных углов от их равновесных значений, а также смещенные члены вида $\Delta r \Delta\psi$. Нормальная к плоскости /III/ межатомная связь считалась разорванной, если ее удлинение превышало значение $r_c - r_0 = \alpha^{-1} n_2^2$ / α константа в потенциале Морза/, соответствующее максимальной радиальной силе. В кремнии оно отвечает критической деформации $\varepsilon_c = 0,2$. Ширина полосы вдоль фронта трещины, в которой силы сцепления между раскрывающимися берегами еще заметны, оказалась менее трех межатомных расстояний. Это означает, в частности, что для описания сил сцепления берегов в ковалентных кристаллах континуальный подход, предложенный Баренблаттом /"модуль сцепления"/, не годится.

Следует упомянуть также расчеты /38/ условий испускания дислокаций вершиной трещины в плоской модели.

К настоящему времени выполнено еще недостаточно численных расчетов вершины трещины, чтобы составить столь же полную картину влияния особенностей межатомного потенциала и граничных условий на результаты расчетов, как имеется для простейших точечных дефектов /см. напр. /39//.

4.3. Взаимодействие вершины трещины с решеточными дислокациями. Пластическая зона.

Если при образовании дислокационной трещины /рис. I2a/ решеточные дислокации превращаются в раскалывающие, то зарождение решеточных дислокаций на контуре трещины отвечает выходу раскалывающей дислокации в решетку, то-есть пластической релаксации напряжений около трещины. Массовое рождение решеточных дислокаций и их перемещения приводят к образованию пластической зоны у вершины трещины. Поскольку раскалывающие дислокации являются такими же источниками напряжений, как и решеточные, а условия равновесия дислокаций хорошо известны, нетрудно найти в простейших случаях равновесные размеры трещины и пластической зоны. В одномерном варианте такая задача рассматривалась в работе /40/ и ряде последующих /41/. Схема двумерной пластической зоны обсуждалась Марцинковским /42/. При расчете распределения дислокаций, определяющего, в частности, форму пластической зоны, важно учитывать их взаимодействие к деформационному упрочнению /43/. Решение таких задач возможно только с применением ЭВМ. В рамках феноменологической механики корректный учет деформационного упрочнения при определении формы пластической зоны практически невозможен и приходится удовлетворяться более грубым критерием предела текучести /44/.

4.4. Механизмы зарождения трещин.

В результате объединения N дислокаций скопления по схеме рис. I2a возникает трещина длины $s \approx N^2 b$, высоты $h = Nb$ /45/.

Известно много дислокационных механизмов зарождения трещин /46-49/. Оценка условий их функционирования основана на вычислениях концентрации напряжений в головах дислокационных скопления различной формы и требуется, чтобы напряжение достигало теоретической прочности. Рассматриваются условия силового преодоления энергетических барьеров, препятствующих слиянию дислокаций. В случае прямолинейных дислокаций барьеры действительно очень высокие и иной способ зарождения трещин невозможен. Однако, если слияние двух дислокаций происходит путем выбрасывания парного перегиба на второй дислокации в сторону первой дислокации скопления, податого внешним напряжением к препятствию, высота U энергетического барьера может снизиться до $2 \text{ эВ} / 50 /$. Такой барьер может быть преодолен с помощью термических флуктуаций. Оценка $U / 50 /$ проведена в приближении линейного натяжения. Желательно ее проверить расчетом на атомном уровне и повторить для других дислокационных механизмов. Как и другие задачи с парных перегибах на дислокации эта задача трехмерная и требует большого объема памяти ЭВМ.

Заметим, что все рассмотренные до сих пор дислокационные схемы зарождения трещин являются макроскопически двумерными. Структура торца трещины конечной длины, где краевые участки дислокационных петель переходят в винтовую ориентацию, не исследовались.

4.5. Механизм роста трещин.

С геометрической точки зрения простейшим механизмом роста трещины является разведение ее берегов в вершине, сопровождаемое "разрывом межатомных связей". Исследования методом декорирования /51/ показывают, что поверхность скола хрупких ионных кристаллов действительно атомно гладкая на больших участках. Однако, как было отмечено Гильманом /52/ и, как следует из машинных расчетов /53/, фронт трещины распространяется не в виде прямой линии, а путем выбрасывания выступов одноатомной высоты, их расширения вдоль фронта и последующего слияния, подобного перегибам на дислокации. Встречающиеся на поверхности скола ступени одноатомной высоты возникают при пересечении фронта винтовой дислокации, либо при случайном выбросе выступа-языка в соседнюю атомную плоскость.

В пластичных кристаллах вершина трещины легко испускает одноименные с ней дислокации и поглощает разноименные⁶, что приводит к ее затуплению. Если после этого напряжение у вершины остается достаточно большим, оно инициирует пластические сдвиги, формируется пластическая зона, в которой, в свою очередь, могут раскрываться вторичные трещины /46/, сливающиеся впоследствии с первичной. Таким путем осуществляется пластический рост трещины, наблюдающейся с помощью оптического /54/ и электронного /56/ микроскопов.

4.6. Залечивание трещин.

Открытым остается вопрос об а-омной структуре тыльной стороны дислокационной трещины. Поскольку она возникает в результате релаксационного процесса, на ней отсутствуют заметные напряжения. Однако, при повышенной температуре возможны диффузионные релаксационные процессы - выравнивание внутренней поверхности трещины за счет поверхностной диффузии и дальнейшее залечивание трещины с участием объемной диффузии, обеспечивающей превращение раскалывающихся дислокаций в решеточные и их переползание с образованием энергетически наиболее выгодной конфигурации одноименных дислокаций - дислокационной сетки / рис. 16/. Расчет /56/ показывает, что время диффузионного закрепления трещины, содержащей N дислокаций, $t_3 \sim N^3$ а полное рассасывание трещины происходит за время $t_p \sim N^6$. Например, при типичных значениях параметров задачи /медь, температуры 800 С, $N = 10^3$ сек, $t_3 = 10^3$, $t_p = 10^4$ час./

Экспериментальный материал по залечиванию трещин приведен в сборнике /57/.

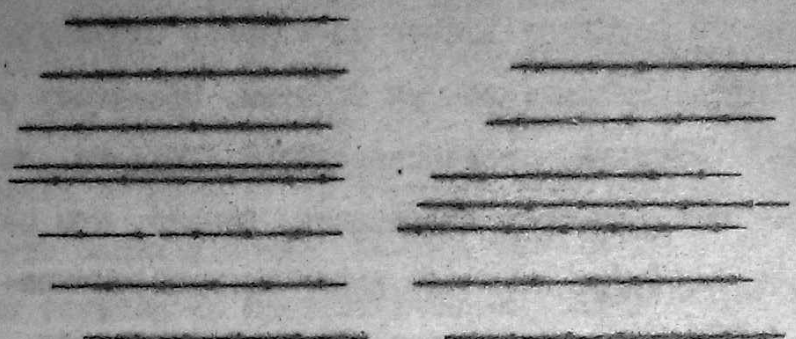


Рис.1 Локализованная (слева) и размазанная конфигурации двойниковой границы в ОЦК кристалле

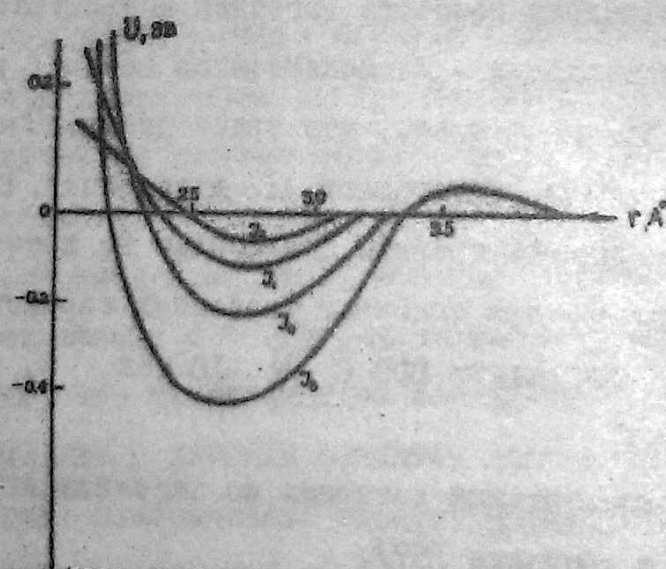


Рис.2 Потенциалы, принятые при расчетах двойниковой границы /6/. 7 потенциал Джонсона /7/.

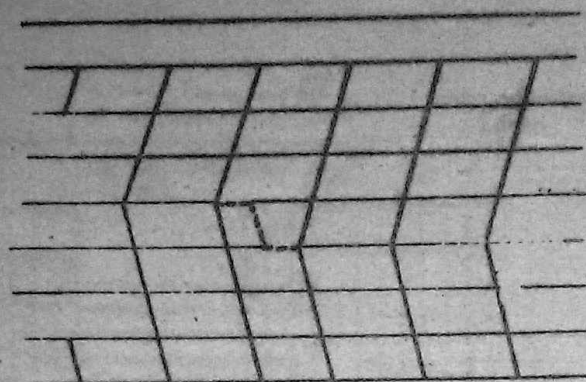


Рис.3 С двойняющей дислокацией связан уступ на границе двойника.

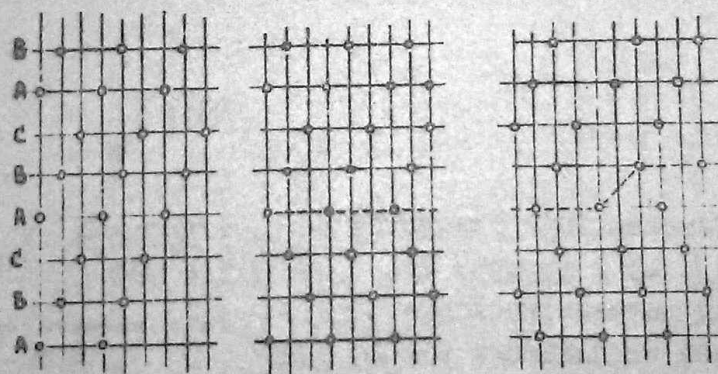


Рис.4 Размещение атомов ГЦК кристалла по узлам вспомогательной решетки. а) бездефектный кристалл, б) двойник, в) уступ на границе двойникования.

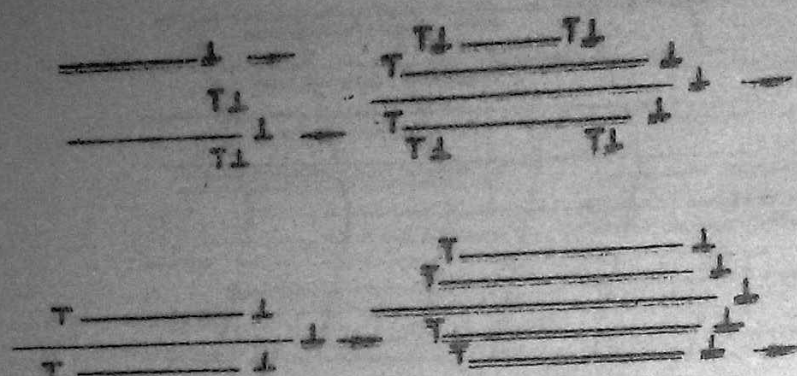
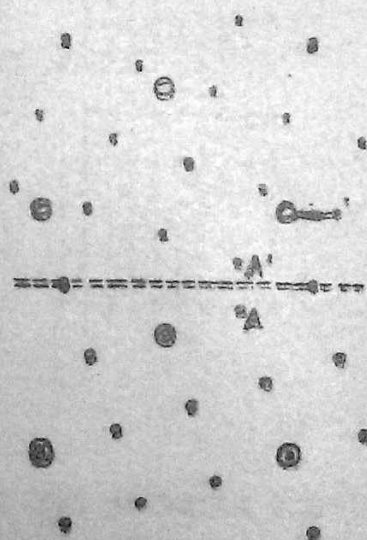


Рис.7 Последовательные стадии образования двойника динамическим механизмом.

Рис.8 Симметричная граница наклона $\Sigma = 5$ в простой кубической решетке, проходящая через совпадающие узлы (большие черные кружки). Тонкие линии — следы плоскостей РЭС, пунктир — плоскость границы.



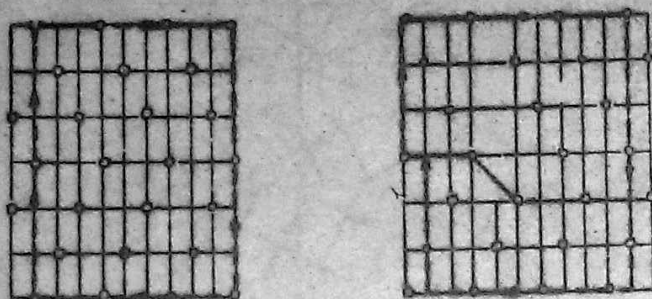


Рис.5 Построение контура Бюргерса для двойниковой дислокации.

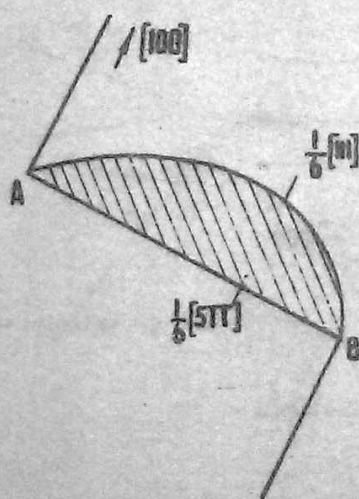


Рис.6 Полюсный механизм двойникового. Заштрихована плоскость двойникового (112).

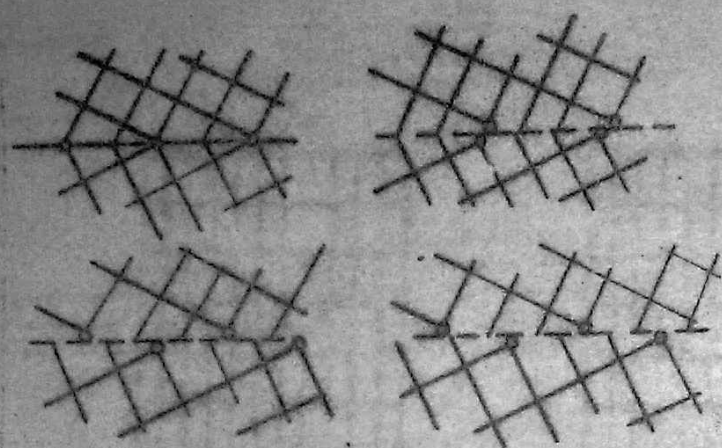


Рис.9 Граница наклона $\Sigma=10$ в простой кубической решетке.

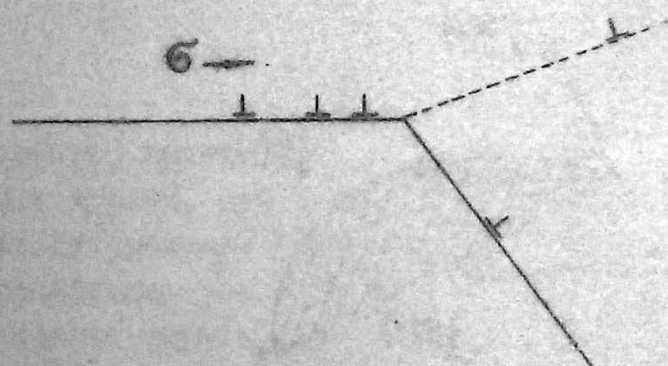


Рис.10 Образование решеточных дислокаций на уступе.

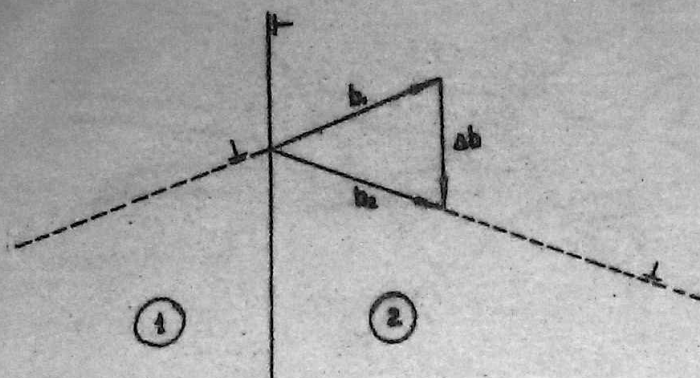


Рис.11 Прохождение решеточной дислокации с вектором Бюргерса b_1 из кристалла I в кристалл 2.

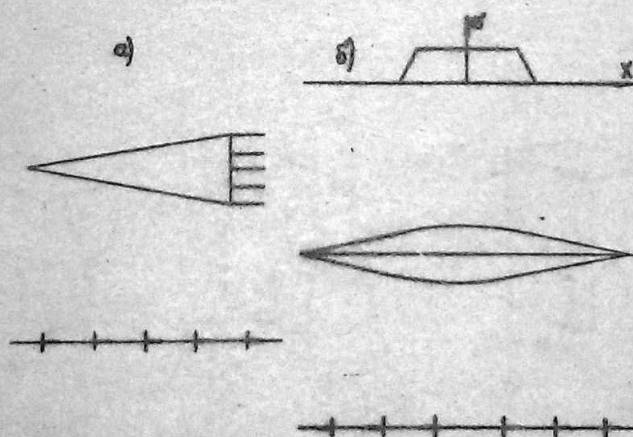


Рис.12 Сечения трещин а) дислокационной, б) упругой. Представлены также распределения раскалывающих дислокаций.

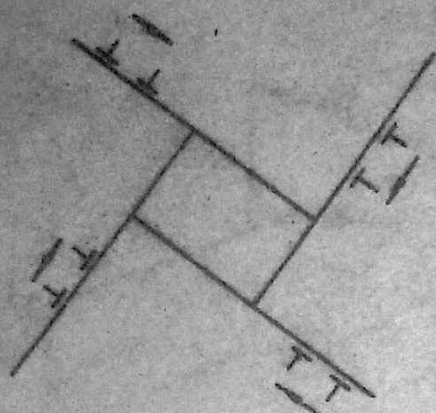


Рис.13 Схема роста поры за счет сваливания разноименных дислокаций

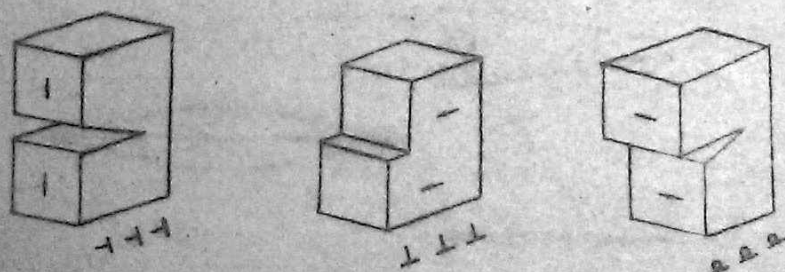


Рис.14 Трещины скола (I), сдвига (II), срез (III).

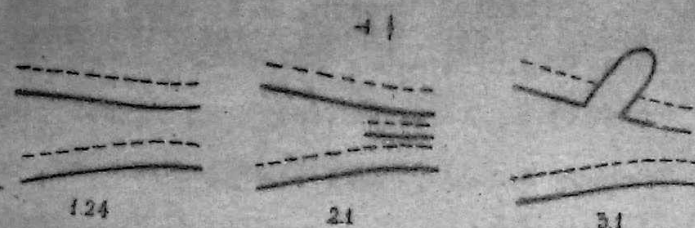


Рис.15 Расположение атомных плоскостей у вершины трещины в α -железе при различных значениях K/K_c . Пунктиром обозначены положения атомов в соседней плоскости решетки, параллельной плоскости чертежа (схема по /36/).

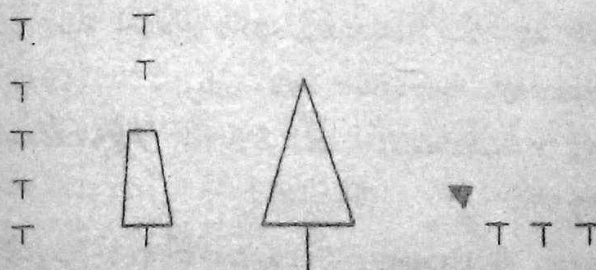


Рис.16 Последовательные стадии релаксации скопления дислокаций с образованием и зализыванием трещины (по /56/).

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. А.А.Чернов, Кристаллография 16, 842 (1971);
2. J.W.Matthews, Epitaxial Growth, N.Y. 1975, p.559
В.Хейне, М.Коэн, Д.Уэйр, Теория псевдопотенциала,
М., Мир, 1973, стр.295.
3. V.Vitek, Scripta Met., 9, 611 (1975)
4. A.G.Crocker, P.D.Bristowe, J.Phys. F 4, 1859 (1974)
5. P.D.Bristowe, A.G.Crocker, Phil.Mag., 31, 503 (1975)
6. M.Yamaguchi, V.Vitek, Phil.Mag., 34, 1 (1976)
7. R.A.Johnson, Phys.Rev. A 134, 1329 (1964)
8. A.H.Cottrell, B.A.Bilby, Phil.Mag., 42, 573 (1951)
9. Б.А.Гринберг, Д.Н.Горностырев, Л.Е.Карькина, Л.И.Яковен-
кова, ФММ 41, 714 (1976).
10. Дж.Хирт, И.Лоте, Теория дислокаций, М.,Атомиздат, 1972,
стр. 550.
- II. S.Ishioaka, J.Phys.Chem.Sol., 36, 427 (1975); J.Appl.Phys.,
46, 4271 (1972)
- I2a. D.H.Warrington, L.Boon, Acta Met., 23, 599 (1975)
- I2б. P.H.Pumphrey, Scripta Met., 6, 107 (1972)
- I2в. B.Ralph, P.R.Howell, T.F.Page, phys.stat.sol. b 55,
641 (1973)
- I2г. R.Gronsky, G.Thomas, Scripta Met., 11, 791 (1977)
- I2д. J.C.M.Li, Surf.Science, 31, 12 (1972)
13. В.В.Рыбин, В.Н. Перевезенцев, ФТТ 17, 3188 (1975).
14. R.A.Johnson, Nucl.Metallurgy, 20, 1 (1976)
15. A.Seeger, G.Schottky, Acta Met., 7, 495 (1959)
16. G.Herrmann, H.Gleiter, G.Baro, Acta Met., 24, 353 (1976)
17. V.Vitek, R.C.Pond, D.A.Smith, Nucl.Metallurgy, 20, 265 (1976)

18. M. Biscondi, Journ. de Phys., 36, C-4, 57 (1975)
19. M.J. Weins, Surface Sci., 31, 138 (1972)
20. А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин, ФТТ 17, 1662 (1975)
21. D.A. Smith, Journ. de Phys., 36, C-4, I (1975)
22. A.R. Jones, A. Horswell, B. Ralph, Phil. Mag., 33, 21 (1976)
23. Д.А. Федоров, О.И. Сысоев, Е.П. Зорин, ФММ 41, 937 (1976)
24. Г.В. Маханек, С.Н. Петрова, В.Д. Садовский, Свойства и применение жаропрочных сплавов, М., 1966, с. 262.
25. L.E. Murr, Mett. Trans., 6, 505 (1975)
26. А.Н. Орлов, В.Н. Перевезенцев, В.В. Рыбин, ФММ 40, 29 (1975)
27. С.Г. Хартин, ФММ 37, 1072 (1974)
28. O. Dimitrov, Journ. de Phys., 36, C-4, 319 (1975)
29. F. Haessner, Journ. de Phys., 36, C-4, 345 (1975)
30. E.R. Parker, J. Washburn, Trans. AIME 194, 1076 (1952)
31. В.И. Архаров, В.И. Крисов, А.А. Шумко, ФММ 37, 192 (1974)
32. В.Д. Аристов, В.Л. Мирончик, Л.С. Швиндлерман, ФТТ 18, 137 (1976)
33. Г. Си, Г. Либовиц, Разрушение, ред. Г. Либовиц, том 2, М., 1975, гл. 2
34. М.Х. Блехерман, В.Л. Инденбом, ФТТ 16, 2678 (1974)
35. F.S. Gehlen, J.P. Hirth, R.C. Hoagland, M.F. Kanninen, Journ. Appl. Phys., 43, 3921 (1972)
36. F.S. Gehlen, G.T. Hahn, M.F. Kanninen, Scripta Met., 6, 1087 (1972)
37. J.E. Sinclair, E.E. Lawn, Proc. Roy. Soc. A 329, 83 (1972)
38. Р. Клосс, Сб. Проблемы физики твердого тела и материаловедения, М., 1977.
39. R.A. Johnson, Journ. Phys., F 3, 295 (1973)
40. B.A. Bilby, A.N. Cottrell, K.H. Swinden, Proc. Roy. Soc. A 272, 304 (1963)

41. Б.Билби, Дж.Эшелби, Разрушение, ред.Г.Либовиц, том I, М., 1973, гл.2
42. M.J.Marcinkowski, Journ.Appl.Phys., 46, 496 (1975)
43. В.И.Владимиров, Д.Н.Карпинский и др., Сб.Проблемы физики твердого тела и материаловедения, М., 1976, стр.70
- V.Vitek, J.Mech.Phys.Sol., 24, 263 (1976); H.Riedel, J.Mech.Phys.Sol., 24, 277 (1976)
44. Дж.Гудьер, Разрушение, ред.Г.Либовиц, том 2, М., 1975, гл.I
45. A.Kochendorfer, Arch.Eisenh., 25, 351 (1954); A.N.Stroh, Proc.Roy.Soc., A 223, 404 (1954)
46. В.И.Владимиров, Ш.Х.Ханнанов, ФММ 30, 1270 (1970)
47. В.И.Владимиров, Физика хрупкого разрушения, часть II, Киев, 1976, стр.29
48. В.М.Финкель, Физика разрушения, М., 1970.
49. В.В.Рыбин, В.А.Лихачев, А.Н.Вергазов, ФММ 36, 1071 (1971)
50. В.И.Владимиров, А.Н.Орлов, ФТТ II, 370 (1969)
51. H.Bethge, Phys.Basis of Yield a Fracture, Conf.Proc., Oxford, 1966, p.17
52. J.J.Gilman, H.C.Tong, J.Appl.Phys., 42, 3479 (1971)
53. B.R.Lawn, J.Mat.Sci., 10, 419 (1975); J.E.Sinclair, Phil.Mag., 31, 647 (1975); D.M.Esterling, J.Appl.Phys., 47, 486 (1976)
54. В.Р.Регель, А.М.Лексовский, С.Н.Сакиев, ФММ 40: 312 (1975)
55. R.L.Lyles Jr., H.G.F.Wilsdorf, Acta Met., 23, 269 (1975)
56. Сб. Новые методы оценки сопротивления металлов хрупкому разрушению, ред.Д.Н.Работнов, М., 1972
57. Б.Я.Любов, В.Соловьев, ФТТ 8, 1683 (1966)
58. Металлофизика, вып. 61, Киев, 1975.

МАШИННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ АКТИВАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВ И ДИЭЛЕКТРИКОВ

А.Е.Кив

Нашедшие широкое применение методы машинного моделирования и машинного эксперимента в исследованиях дефектных конфигураций уже дали много интересных результатов. Применение ЭВМ позволило не только развить расчетные методы для решения традиционных задач, но привело к возможности постановки качественно новых задач. О них уже достаточно подробно сказано в известных обзорах и сборниках.

Имеется определенная специфика в решении указанных задач для разных типов кристаллов. В случае полупроводников и диэлектриков имеется возможность использования в машинном моделировании всего арсенала квантовохимических методов, приводящих к представлениям о квантовохимическом моделировании.

Традиционное машинное моделирование в ходе решения динамических и вариационных задач опирается на задание потенциала.

В случае "квантовохимического" моделирования потенциал "заготавливается" в ходе моделирования путем квантовохимического расчета.

Использование кластерных моделей позволило перейти к многочастичному приближению в исследованиях активационных процессов в кристаллах. Применение методов квантовой химии к таким задачам началось с работ Воткинса, Мессмера и др. [1].

Поскольку реализация схемы Рутана [2] сопряжена с слишком большими вычислительными трудностями, развитие этого направления шло по пути отбора полуэмпирических вариантов теории.

В работах Воткинса и др. использован РМХ. Проведенные расчёты позволили, например, построить ПР для междоузельного атома в кремнии и получить информацию об энергетически выгодных его конфигурациях. При этом возникли новые модели для междоузельного атома в Si [3]. РМХ, повидимому, является слишком грубым для расчётов ПР. Потенциалы ионизации валентных электронов, зависящие от эффективного заряда, существенно изменяются в дефектных областях при изменении атомных конфигураций. Серьезные трудности связаны с неоднозначностью выбора

граничных условий. Интересное решение этой проблемы в работах [16].

Улучшения результатов удавалось добиться путем учета эффекта Яна-Теллера. Однако, проявление этого эффекта зависит от многих обстоятельств, и его учет не приводит к однозначным выводам о возможных искажениях атомных конфигураций. В последнее время предпринимаются попытки использовать правила Пирсона [4] для нахождения устойчивых атомных конфигураций, соответствующих данному состоянию ЭП. Устойчивость системы зависит от энергии электронного перехода между занятыми и незаполненными уровнями и от их симметрии. Таким путем в ряде случаев удается определить возможный тип деформации и схему разрушения молекулярной структуры.

Можно перечислить различные примеры использования полумпирических методов квантовой химии в кластерных расчетах. Сюда относятся расчеты типа работы Стонхама [5], в которой уже шла речь и в которой использован метод НДП.

МЭМ Малликена для исследования ПР междоузельного атома в Si использованы в [6].

В последнее время возродился интерес к квантовохимическим методам, которые в той или иной степени можно рассматривать как *ab initio*. Это связано с внедрением X_α -приближения Слэтера в виде X_α -РВ [7].

Удачным оказалось развитие X_α -РВ, данное Эллисом [8], который предложил вычисление матричных элементов путем численного интегрирования в некоем дискретном пространстве. Дальнейшее усовершенствование метода дано в [9].

Сопоставление многочисленных расчетов показывает, что наиболее адекватное описание химической связи достигается методом МО. В этом плане интересна работа Сэмба и Фелтона [10], применивших описание МО ЛКАО в ССП- X_α модели.

Опишем кластерную модель, применяемую нами для исследования активационных процессов в полупроводниках и диэлектриках. При выборе кластерной модели учитывалось, что в отличие от известных расчетов "готовых" дефектов, в нашу задачу будет входить построение ПР для атомных перестроек. В этом случае объем вычислений возрастает в связи с необходимостью нахождения релаксированных координат всей системы на пути от исходного равновесного положения до седловой точки.

Кластерная модель представляла собой фрагмент алмазной решетки, включавший 91 атом (4 координационные сферы). Две внутренние координационные сферы (17 атомов) описывались квантовомеханически в двухцентровом приближении.

Квантовомеханическое описание внутренней области (квантового ядра) кластера проводилось с уточненными слэтеровскими волновыми функциями [11]. Процедура уточнения волновых функций заложена в общую схему расчета потенциального рельефа. Волновая функция связи представляла собой SP^3 -гибридную орбиталь, построенную как МО ЛКАО. Радиальная часть гибридных орбиталей бралась в слэтеровской форме. Угловая часть в виде

$$Y_i = \sum_{j=1}^4 a_{ij} Y_j, \quad (1)$$

где i — номер валентного электрона данного атома, Y_j — угловые части S и P -функций, a_{ij} — коэффициенты, которые определяются из условий ортонормировки и принципа наибольшего перекрывания гибридных орбиталей соседних атомов.

При описании дефектных конфигураций область существенных искажений не распространялась за пределы двух координационных сфер, что согласуется с расчетами других авторов [12]. Внешняя область кластера (третья и четвертая координационные сферы) описывалась классическими потенциалами Морзе, параметры которых несколько варьировались с целью нахождения оптимальных граничных условий для квантового ядра кластера.

До рассмотрения дефектных конфигураций была отработана идеальная решетка Si . В этом случае можно было ограничиться 5-атомным ядром кластера. Результаты: равновесное межатомное расстояние $R_0 = 2,2 \text{ \AA}$, угол между связями $\beta = 109^\circ$ (экспериментальные значения: $R_0 = 2,34 \text{ \AA}$, $\beta = 109^\circ 28'$). Таким образом, предложенная кластерная модель дает конкурентоспособные результаты по сравнению с полученными другими методами [13]. При помощи этой кластерной модели был исследован ряд основных активационных процессов в кристаллической решетке Si типа ЭВ — СА:

- влияние ЭВ на миграцию вакансий и вакансионных примесей;
- возникновение новых дефектных конфигураций;
- изменение равновесных конфигураций аморфных слоев

- под влиянием ЭВ и других физических факторов;
- релаксационные механизмы НСД;
- ПМ дефектообразования.

При моделировании искаженных атомных конфигураций в алмазной решетке кластер разбивался на неэквивалентные группы (i) эквивалентных связей (j). Энергия кластера вычисляется в виде:

$$E = \sum_{ij} \langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle, \quad (2)$$

где Ψ_{ij} — МО j -ой связи в i -ой группе, \hat{H} — двухцентровый гамильтониан.

Релаксация проводилась путем последовательного включения групп эквивалентных связей разной геометрии с итерационными циклами. Последнее означает, что после перебора всех эквивалентных групп происходит возврат к первой группе до тех пор, пока в заданных пределах координаты системы перестают изменяться. В релаксирующей на данном этапе группе связей одновременно определяются их пространственная ориентация и коэффициенты α_{ij} в (1). В итерационных циклах уточняются как координаты, так и α_{ij} . В группах связей, не релаксирующих на данном этапе, определяются только α_{ij} . Релаксация проводится градиентным методом [14]. При выборе шага для смещения атома, а также итерационных шагов в ходе построения ПР учитывались ограничения, накладываемые процессом уточнения орбитальной экспоненты $\chi(R)$ слэтеровской функции.

Схема расчета позволяла получить для всех неэквивалентных связей зависимость их энергии от меатомных расстояний и угловых отклонений (ЭАП — эффективные адиабатические потенциалы связей). В каждом конкретном случае на основании проведенных расчетов ЭАП выбирался определенный способ описания неэквивалентных связей в дефектной области для исследования процессов ЭВ — СА. Эти процессы рассчитывались путем замены отдельных групп невозбужденных связей, прилегающих к дефекту, возбужденными. "Локализация ЭВ" проводилась на связях, для которых энергия кластера (2) была минимальной. Таким образом, находились метастабильные состояния системы при наличии локализованных ЭВ и изучались перестройки атомных конфигураций в этих состояниях.

Представленные на семинар сообщения охватывают основные направления в изучении дефектов кристаллической решетки методами квантовой химии. В них рассматриваются оригинальные подходы к исследованию дефектных конфигураций на кластерных моделях. Однако, работ, относящихся непосредственно к квантово-химическому моделированию, пока ещё мало. Задачи о "отрывах" дефектах, относящихся к глубоким центрам, часто бывают непреодолимыми. Ясно, что методы, дающие неплохие результаты при расчетах "готовых" дефектов, отказывают в задачах о ПР. Понижение симметрии и существенное искажение равновесной конфигурации усложняет отработанные схемы. Например, в случае X_{α} -РВ-метода возникают дополнительные трудности, связанные с неоднозначностью разбиения пространства на облака и разного усреднения.

Из квантовохимических методов представляются приемлемыми для расчетов ПР т.н. химическое псевдопотенциальное приближение (Буллетт [15]) и X_{α} -ЛКАО (Сэмс, Фелтон [10]).

Включение квантовохимического расчета в общую схему моделирования (с учетом релаксации системы и т.д.) увеличивает объем вычислений, и такого типа задачи требуют наряду с выбором оптимального квантовохимического метода, нахождения алгоритма, обеспечивающего необходимую компактность вычисления.

Л и т е р а т у р а

1. R.Messmer, G.D.Watkins, Phys.Rev.Lett., 25, 656 (1970);
Rad.Eff., 9, 9 (1971)
2. C.C.J.Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 69, (1951)
3. J.W.Carbett, J.C.Bourgoin, C.Weigel, Mechanisms of Defect
Production, preprint (1972)
4. R.G.Pearson, J.Amer.Chem.Soc., 91, 1252 (1969); 91,
4947 (1969)
5. N.Itoh, A.M.Stoneham, A.H.Harker, J.Phys., C10, 4197 (1977)
6. Б.Л.Оксенгендлер, М.С.Юнусов, Изв.АН УзССР, сер.физ-мат.,
I, 37, (1974)
7. K.H.Johnson, Advan.Quantum Chem., 7, 143 (1973)
8. D.E.Ellis, G.S.Painter, Phys.Rev., B2, 2887 (1970)
9. Г.Д.Гуцев, А.А.Левин, Постоянный Семинар по моделированию
радиационных и других дефектов в кристаллах, тезисы докл.,
Кривой Рог, 23, 1977.
10. H.Sambe, R.H.Felton, J.Chem.Phys., 62, 1122 (1975)
11. А.Е.Кив, Л.Е. Стус, Постоянный Семинар по моделированию
радиационных и других дефектов в кристаллах, тезисы докл.,
Кривой Рог, 23, 1977.
12. B.G.Gertling, J.Phys., C8, 3171 (1975)
13. В.А. Тезенкин, К.Б.Толпыго, Постоянный Семинар по моделиро-
ванию радиационных и других дефектов в кристаллах, тезисы
докл., Кривой Рог, 23, 1977.
14. А.Е.Кив, В.Н. Оловьев, Эффект кузнечика в алмазной решетке,
Физика статус солиди, 1978 (в печати)
15. M.J.Kelly, D.W.Bullet, J.Non-Cryst.Sol., 21, 155 (1976)

ТОЧЕЧНЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

М.А.Эланго

Институт физики АН ЭССР, Тарту

В в е д е н и е

Физические процессы с участием точечных дефектов в ионных кристаллах давно привлекали внимание физиков. Уже в прошлом столетии исследователи занимались красивыми оптическими эффектами, сопровождающими облучение кристаллов каменной соли в электрично-лучевых трубках и в пучках рентгеновских лучей. По воле судьбы окрашивание этих кристаллов под действием рентгеновских лучей наблюдалось раньше, чем были открыты сами рентгеновские лучи. Конечно, физическая природа этих явлений тогда известна не была. В общих чертах она была открыта лишь в 60-ые годы нашего столетия, а ее детальный микромеханизм исследуется до сих пор.

В настоящее время интерес к точечным дефектам в ионных кристаллах во многом обусловлен тем, что этот класс твердых тел включает почти экстремальные представители шкалы радиационной стойкости твердых тел, галогениды серебра и щелочных металлов с одной стороны и некоторые окислы — с другой. Наличие такого диапазона радиационной стойкости в пределах одного типа химической связи дает хорошую возможность детально исследовать различные механизмы дефектообразования в твердых телах.

В настоящей лекции будет дан обзор экспериментальных и теоретических исследований распада экситонов в структурные дефекты в щелочногалогидных кристаллах (ЩГК). Этот процесс интересен с одной стороны как пример сильного взаимодействия электронной и ядерной подсистем твердого тела, а с другой стороны является наиболее изученным низкоэнергетическим процессом дефектообразования в твердых телах. Мы естественно можем рассмотреть лишь общую физическую картину процесса и остановиться на его наиболее важных, на наш взгляд, деталях. Более подробные данные можно найти в различных статьях обзорного характера (например, [1-4]).

Простые точечные дефекты

Простыми точечными дефектами в ионных кристаллах являются вакансии (анионные вакансии V_a и катионные вакансии V_c) и междоузельные атомы (междоузельный галогид X_i и междоузельный щелочной металл M_i). И те и другие могут существовать в нескольких зарядовых состояниях. Если заряд дефекта относительно решетки указать верхним индексом, то наиболее важные точечные дефекты можно обозначить следующим образом:

анионная вакансия	V_a^+	(α -центр)
	$V_a^0 \equiv V_a^+ e^-$	(F -центр)
катионная вакансия	V_c^-	
	$V_c^0 \equiv V_c^- e^+$	(V_F -центр)
междоузельный галогид	X_i^-	(I -центр)
	X_i^0	
междоузельный металл	M_i^+	
	M_i^0	

Экспериментально анионные вакансии наиболее отчетливо проявляются в спектрах оптического поглощения кристаллов. Энергия экситонов в окрестности V_a^+ по сравнению с идеальной решеткой несколько уменьшена, вследствие чего при наличии на длинноволновом спаде фундаментального поглощения кристаллов появляется полоса поглощения, называемая α -полосой. Аналогичное, хотя несколько меньшее возмущение оказывает F -центр (ввиду большой поляризуемости по сравнению с регулярными анионами), что проявляется через β -полосу поглощения, расположенной между экситонной и α -полосами. Оптическому возбуждению самих F -центров соответствует полоса поглощения в видимой области, называемая F -полосой, измерение которой и служит наиболее удобным методом детектирования таких дефектов.

Относительно "голоой" катионной вакансии V_c^- долгое время считалось, что она отчетливо проявляется в низкотемпературной ионной проводимости кристаллов. Недавние расчеты энергии миграции дефектов в ионных кристаллах, однако, пос-

тавили эту точку зрения под некоторое сомнение [5]. Поэтому надо считать, что наиболее надежно их существование можно обнаружить через некоторые более сложные дефекты, в состав которых они входят (см. ниже). В частности, в нейтральном виде

$V_K^+ e^-$ они четко проявляются в спектре ЭПР через возмущенный сигнал автолокализованных дырок, и получили название V_K^- - центров. Обе модификации междоузельного аниона четко проявляются в спектрах оптического поглощения кристаллов. X_2^- соответствует т.н. I-полосу в области 5-6 эВ. Особенностью междоузельных атомов X_2^0 по сравнению со многими твердыми телами является структура его релаксированного состояния. Благодаря наличию свободной валентности X_2^0 образует ковалентную связь с одним из соседних нормальных анионов X_a^- , в результате чего его релаксированная конфигурация похожа на молекулу X_2^- , расположенную в одном анионном узле - $(X_2^-)_a$. Такое образование получило название Н-центра. Оно проявляется через Н-полосу поглощения, обусловленную возбуждением квазимолекулы X_2^- , в области 3-4 эВ, и дает четкую структуру в спектре ЭПР. Наиболее скудны экспериментальные проявления междоузельных катионов. Более-менее уверенно, по-видимому, можно в настоящее время говорить лишь об их проявлении в парах $M_2^+ X_2^-$ в измерениях релаксации электрической поляризации кристаллов [6] и в некоторых оптических экспериментах [7].

Принципы сохранения числа частиц и электронейтральности кристалла требуют попарного образования точечных дефектов. Пары разнозарядных вакансий ($V_K^+ + V_K^-$) получили название пар Шоттки, а пары вакансия - междоузельный атом - пар Френкеля. Из вышесказанного следует, что в МКВ возможны два сорта пар Френкеля - анионная ($V_a^+ + X_i^-$) и катионная ($V_c^- + M_i^+$). Равновесные энергии этих пар по расчетам работы [5] приведены в таблице 1. Для пары Шоттки дано "наилучшее" экспериментальное значение энергии, вытекающее из анализа работы [8]. Из возможных нейтральных квазифренкелевских пар наиболее интерес представляет пара F-и Н-центров, т.е. пара $V_K^+ e^- + (X_2^-)_a$. Энергетика таких пар известна в настоящее время значительно хуже, чем для вышесказанных пар. По-видимому, ясно, что равновесная энергия для них больше, чем для пары $V_K^+ + X_i^-$. Это следует из простого энергетического цикла, приведенного в

работы [9], а также из квантовомеханических расчетов работы [10]. Действительно, пару $V_a^+ + X_1^-$ можно превратить в пару $V_a^+e^- + (X_2^-)_a$ путем ионизации X_1^- и приобзвещения электрона к V_a^+ . В случае KCl на первую операцию израсходуется (с учетом последующей релаксации $X_1^0 \rightarrow X_2^-$) около 5,0 - 5,5 эВ (энергия I-полосы минус энергия релаксации $X_1^0 \rightarrow X_2^- = 6,4$ эВ - (1,0±1,5) эВ), а в ходе второй операции выигрывается около 2 эВ, так что на весь цикл израсходуется 3,0 - 3,5 эВ [9]. Найденные таким образом энергии пар $V_a^+e^- + (X_2^-)_a$ также приведены в таблице I.

Ввиду трансляционной симметрии решетки все точечные дефекты в ней имеют принципиальную возможность миграции. Скорость миграции определяется высотой барьеров между двумя эквивалентными положениями дефекта и глубиной ямы релаксации. Известные в настоящее время энергии активации миграции простых точечных дефектов в кристаллах KCl приведены в таблице II. Там же указаны температуры, выше которых их миграция наблюдается в различных физических процессах. Необходимо отметить, что теоретические и экспериментальные значения энергии активации не всегда удовлетворительно близки друг к другу. Это может быть обусловлено как неточностями в теоретических моделях, так и неоднозначностями в интерпретации некоторых явлений, наблюдаемых экспериментально. Обращает на себя внимание близость энергии активации миграции V_a^+ и V_c^- , найденных на основе усовершенствованной модели мезионного взаимодействия [3].

Радиационное создание точечных дефектов

Экспериментальные исследования показали, что главным механизмом создания точечных дефектов в ШГК при облучении ионизирующими излучениями является распад на точечные дефекты экситонов, созданных при облучении. Такой процесс был предложен в 1965-66 гг. в различных вариантах Хершем, Пуули и Витолом (см. обзоры [1,2]). Последующие исследования подтвердили эту идею и позволили уточнить многие детали процесса.

В 1968 г. Луцки, Витол и Эланго [15] указали, что при

безызлучательном распаде экситонов в принципе могут рождаться как нейтральные, так и заряженные пары дефектов в обеих подрешетках ($V_a^0 + X_L^0$, $V_a^+ + X_L^-$, $V_c^0 + M_L^0$, $V_c^- + M_L^+$). Эксперименты показали, что в кристаллах KSe и KBr преобладающими первичными продуктами распада экситонов являются первые из них — V_a^0 и X_L^0 (в релаксированном виде $(X_2^-)_a$). Рождение этих дефектов наблюдалось при непосредственном оптическом создании экситонов (см. обзор [1]) и при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками (V_K -центрами) [16]. При температуре 4К они возникают в течение 10^{-11} с [17]. Среди продуктов импульсного радиолиза ШГК в наносекундном диапазоне превалируют именно эти дефекты [18]. На основе этих данных нет сомнения, что F- и H-центр являются первичными продуктами распада экситонов.

При облучении ШГК при низких температурах наблюдается эффективное создание пар V_a^+ (α -центры) + X_L^- (I-центры). Ниже температуры 20К среди стабильных продуктов радиолиза превалируют именно эти дефекты.

Не вызывает сомнения, что в результате распада экситонов в ШГК возникают и катионные дефекты решетки. Об этом свидетельствуют эксперименты, в которых при облучении ШГК наблюдалось возникновение стехиометрических микрокристаллов на поверхности, междоузельных диполов $X_L^- M_L^+$ и дефектов, в состав которых входит V_c^- . Подробно этот круг явлений рассмотрен в работах [19].

Детальный механизм распада экситонов на структурные дефекты

Рассмотрим механизм распада экситонов на структурные дефекты в ШГК более детально на примере кристаллов KSe .

Наиболее низкоэнергетическим состоянием экситона, в котором обнаружены оптические переходы из основного электронного состояния кристалла, соответствует полоса поглощения при энергии кванта 7,8 эВ. Создается свободный экситон, который может либо мигрировать по кристаллу, распасться с излучением ("краевое излучение" [20]) или перейти в релаксированное состояние. По ядерной конфигурации можно различать два типа релаксированных экситонов: однокатодные и двухкатод-

ные. Первые возникают в результате релаксации окружения узла, в котором расположен экситон, что приводит к понижению энергии экситона на 0,3 эВ [21]. Вторые возникают в результате перераспределения дырочной компоненты между двумя анионными узлами, что приводит к смещению обоих участвующих ионов в направлении друг друга на $\sim 0,3$ постоянных решетки и образованию возбужденной квазимолекулы $X_2^{2-} (X_2^- + e^-)$ в двух анионных узлах решетки. Двухгалонный экситон имеет несколько электронных состояний, которые наблюдаются, в частности, в спектрах переходного поглощения кристаллов при интенсивном облучении [22]. Наиболее низкоэнергетическим является A_g -состояние [23], минимум адиабатического потенциала которого находится на ~ 6 эВ выше энергии идеального кристалла [22]. Примерно на 11 эВ выше расположен минимум B_{2u} -состояния, на 2 эВ выше минимумы B_{2u} - и B_{1u} -состояний [22, 23].

Таким образом, энергия различных состояний экситонов в КСС имеют энергию в пределах 6-8 эВ. Если сравнить эти энергии с равновесными энергиями точечных дефектов (табл. I), то можно сделать следующие выводы [9]:

- 1) имеет место вырождение по энергии нескольких типов состояний экситона и дефектов; это является феноменологической причиной неустойчивости экситонов относительно распада на дефекты;
- 2) основные первичные дефекты - пары F- и H-центров изоэнергетичны с высшими состояниями экситона; распад экситона на такие дефекты может произойти только до его полной релаксации и с рассеянием малой части энергии экситона.

Для дальнейшего уточнения механизма образования дефектов необходимо рассматривать энергию системы в положении, когда выходящий из узла анион находится в узком горле между катионами. Расчеты энергии этой конфигурации весьма неточны, поскольку результаты очень чувствительны к выбору отталкивающего потенциала и учету пространственного распределения слабо связанного электрона. Расчеты работы [24] показывают, что в случае выхода в междоузлие X^- , энергия системы в этой конфигурации превышает 12 эВ, а в случае адиабатическо-

го выхода X^0 энергии составляет около 8,2 эВ. Эти энергии превышают энергию экситона. Наименьшая энергия системы в узком горле обеспечивается, по-видимому, тогда, когда сохраняется связь между двумя ядрами двухгалогенного экситона (т.е. X_2^{2+} конфигурация). Понижение энергии происходит за счет уменьшения отталкивания со стороны следующего в направлении [110] узла, смешивания различных электронных состояний колебаниями решетки [25] и диффузного распределения слабо связанного электрона [24], так что энергия системы в этой конфигурации не превышает энергию невзаимодействующей пары F- и H-центров [9].

Таким образом, на основе энергетических соображений кажется вероятным, что к образованию дефектов решетки приводит такой механизм релаксации экситона, в котором ядерный компонент двухгалогенного экситона X_2 сдвигается как целое из двух узлов решетки в один, причем связь с окружающей решеткой обеспечивается слабо связанным электроном [14]. Такой процесс может быть рассмотрен как псевдоэффект Яна-Теллера (см. [26]). Смешивание колебаниями четного и нечетного состояний приводит к неустойчивости системы по этим колебаниям. Он возможен, если экситон до распада находится в одном из высоких электронных состояний (например, в B_{3u} -состоянии). Ему способствует и возникновение локальных колебаний при переходе экситона из одного возбужденного состояния в другое [27], обеспечивающее достаточно долгую локализацию кинетической энергии на одной степени свободы. Экспериментальным подтверждением такой точки зрения является наблюдение [28], что эффективность создания F-центров в интенсивно облучаемом кристалле KCl увеличивается при освещении лазерным светом (длина волны 694 нм (1,8 эВ)), который обеспечивает переход двухгалогенного экситона из A_{1g} в более высокое состояние.

Волновую функцию слабо связанного электрона e^- в этом процессе можно записать в виде линейной комбинации волновых функций на каждом компоненте системы экситон-дефект:

$$\Psi = a \Psi(V_a^-) + b \Psi(X_1^-) + c \Psi(M_2^+).$$

Вопрос о том, происходит ли распад экситона на пару F- и H-центров или на пару α - и I-центров, сводится к относитель-

ной величине множителей на конечной стадии процесса. В работе [9] было указано, что после прохождения X_2^- узкого горла процесса имеется конфигурация, в которой энергии обоих пар дефектов равны, и прозрачность барьера для электрона между V_a и $(X_2^-)_a$ высока. Место окончательной локализации электрона может зависеть от колебательного состояния и скорости X_2^- в этой конфигурации.

Энергия, конфигурация и динамика системы экситон-дефект на различных стадиях ее эволюции в *Kce* схематически продемонстрированы на рисунке. На графике по оси ординат указана энергия системы относительно энергии идеального невозбужденного кристалла, а на оси абсцисс — смещение удаляемого аниона с его равновесного положения в направлении $[110]$ (в единицах межионного расстояния d). Кривые представляют собой оценочные адиабатические потенциалы системы "экситон-дефект" в двух электронных состояниях, соответствующих удалению аниона в конфигурациях X^- и X_2^- . Заштрихованная область приблизительно соответствует пространственному распределению слабо связанного электрона. Стрелками указаны наиболее вероятные направления движения ионов.

Механизм дальнейшего удаления друг от друга компонентов рождающейся пары также выяснен неполностью. Учитывая результаты машинного моделирования процесса создания радиационных дефектов в металлах и полупроводниках (см. обзор [29]), кажется естественным предположить кроудионный механизм удаления междоузельного иона или атома от оставшейся вакансии. Однако, эксперименты показывают, что распад экситонов на дефекты эффективно происходит и в кристаллах MgF_2 , где нет плотно упакованных рядов ионов, необходимых для распространения кроудионов [30]. Определенная из экспериментов энергия активации миграции Н-центров составляет в случае KBr около 0,03 эВ, а энергия активации удаления Н-центра от F-центра при распаде экситона — 0,03 эВ [2-4]. Расчеты кроудионовского удаления Н-центра от F-центра дают, однако, энергию активации порядка 0,2 эВ [24]. Для преодоления этой трудности было предложено, что Н-центр удаляется от F-центра в возбужденном состоянии, в котором барьеры для миграции должны быть меньше [31]. Расчеты показывают, что для удаления возбужденного Н-центра от F-центра

действительно почти чет потенциалного барьера [10]. Вызывает, однако, сомнение возможность нахождения Н-центра в одном возбужденном состоянии в ходе всего процесса удаления его от места рождения на расстояние нескольких постоянных решетки.

Как уже указывалось, в результате распада акситонов в ШГК возникают и катионные дефекты решетки. Однако, до сих пор не ясно, являются ли эти дефекты первичными продуктами распада акситонов или появляются в результате вторичных процессов с участием анионных дефектов. Несмотря на то, что энергия акситона (даже релаксированного двухгалоидного) превышает равновесную энергию заряженной катионной Френкелевской пары, не видно физически вполне обоснованной возможности передачи необходимых энергий и импульса от релаксирующего акситона в катионную подрешетку. В работе [32] было указано, что катион может получить необходимую для удаления из узла энергию от движущегося аниона, но вероятность такого процесса не оценивалась. На возможность такого процесса указывает наблюдение, что часть вылетающих из облучаемых кристаллов анионов отклонена от направления [110], в котором они получают импульс при распаде акситона [33]. В работе [34] предполагалось, что релаксирующий акситон может вытеснить из узла один из соседних катионов, однако, без демонстрации энергетической возможности такого процесса. Поэтому привлекает внимание принципиально иная возможность — образование катионного дефекта в результате взаимодействия двух Н-центров около других дефектов решетки [35] или в идеальной решетке [36], а также другие подобные вторичные процессы (см. ниже).

Стабилизация первичных дефектов

Для образования в кристаллах долгоживущих дефектов необходимо, чтобы созданные первичные дефекты стабилизировались в кристаллической решетке. В обратном случае происходит рекомбинация пар дефектов, приводящая к восстановлению идеальной решетки.

В идеальном кристалле с одной генетически связанной

парей френкелевских дефектов единственной возможностью стабилизации является локализация обоих компонентов пары в идеальной решетке. Из таблицы II следует, что в типичных ШТК это возможно только при температурах ниже 20–40 К.

Другим способом стабилизации радиационных дефектов является их взаимодействие с дорадиационными дефектами. Наиболее эффективным процессом такого рода является упругое взаимодействие междоузельных ионов и атомов с примесными ионами, ионный радиус которых меньше ионного радиуса замещаемых ими ионов основного вещества. Например, в кристаллах KSe и KBr происходит захват X_1^- и X_2^0 около гомологических примесей Li^+ и Na^+ , в результате чего возникают соответственно I_A - и H_A -центры. По оценкам [37] объем взаимодействия H-центра с Na^+ -ионом в кристалле KBr составляет около 150 объемов элементарной ячейки. В кристаллах с высоким содержанием гомологических катионных примесей наблюдается создание H_{AA} -центров, в которых H-центр локализуется в упругом поле двух близкорасположенных примесных ионов [38]. Эффективными захватчиками X_1^- и X_2^0 являются и комплексы "двухвалентная катионная примесь – катионная вакансия", что приводит к созданию I_2 - и H_2 -центров. Такую же роль могут играть и некоторые другие примеси малого ионного радиуса (Te^{2+} , Ag^+ , Pb^{2+} и др.). Энергия связи дефекта в таких комплексах составляет в типичных случаях 0,3–0,6 эВ, что обеспечивает стабильность локализации до температур 200–300 К [2–4]. В кристаллах, содержащих анионные примеси, наблюдается образование различных двуханионных и более сложных центров, которые занимают меньшее количество узлов решетки, чем число входящих в их состав анионов, например, центры типов $(FX)_a^-$, $(XOH)_a^-$, $(BrX_2)_a^{--}$ и др. Подробный обзор, посвященный структуре различных X_c -содержащих центров приведен в работе [39].

В области температур, при которых подвижны вакансионные дефекты, возможен и их взаимодействие с примесными ионами. Наиболее изученными центрами, возникающими в результате такого взаимодействия, являются F_A - и F_2 -центры (F-центры рядом с одновалентной катионной примесью и комплексом "двухвалентная катионная примесь – катионная вакансия", соответ-

ственно) [2].

Стабилизация дефектов может произойти и в результате их захвата линейными и планарными дефектами решетки (дислокацией, поверхности, границы блоков). Результаты такого взаимодействия проявляются через радиационно упрочнение кристаллов и в виде наблюдаемых в электронном микроскопе агрегатов дефектов в области изломов дислокаций [40].

Третьим принципиальным отличиям процессом стабилизации дефектов является взаимодействие между собой одних и тех же первичных дефектов. Обменное взаимодействие между двумя простыми и нейтральными дефектами может привести к образованию квазимолекулярного комплекса с энергией связи 0,5–1,0 эВ, что обеспечивает его высокую стабильность. Наиболее простыми продуктами такого взаимодействия между вакансионными дефектами являются $(V_K)_2 \equiv F_2 \equiv M$ -центры. Дальнейшая агрегатизация вакансионных центров приводит к образованию коллоидных металлических частиц с диаметром 10–100 Å, обуславливающих появление в спектре поглощения характерной т.н. коллоидной полосы. Обзор этого круга вопросов приведен в работе [41].

К очень интересным последствиям может привести взаимодействие двух H -центров. Этот вопрос в последнее время усиленно обсуждается в связи с выяснением природы т.н. V_K -центров, которые возникают вместе с F -центрами при облучении кристаллов KCl и KBr в области температур подвижности H -центров. Экспериментально показано, что полоса поглощения этих центров почти точно совпадает с полосой поглощения молекулярных ионов H_2^+ в водных растворах [42]. При облучении кристаллов на создание одного V_K -центра расходуется столько же энергии, сколько на создание двух F -центров [43]. Измерения дихроизма показывают, что ось V_K -центра расположена параллельно оси кристалла $[100]$ [44]. Опыты с рассеиванием ионов на кристаллах с V_K -центрами показали, что в них имеются междоузельные образования, состоящие из двух связанных ионов или атомов в соседних междоузлиях [45]. На основе этих данных обсуждаются две модели V_K -центра: междоузельная молекула H_2^0 [45] и молекула H_2^+ в двух анионных и одном катионном узле решетки в соседстве с междоузельным диполем $[M^+ X^-]$ [36]. Спектроскопические характеристики V_K -центра и зарядо-

вые соображения дают предпочтение второй из них [36].

Так как V_K -центр несомненно создается в результате взаимодействия двух Н-центров (объем такого взаимодействия высок из-за анизотропии поля вокруг Н-центра и составляет около 10^3 - 10^4 объемов элементарной ячейки [37, 46]), возникает интересный вопрос: может ли он образоваться в едином акте взаимодействия двух Н-центров так, что при этом из нормальных узлов решетки вытесняется пара $M_C^+ X_A^-$, а на их месте с привлечением соседнего X_A^- возникает квазимолекула X_3^- ? Осуществление такого процесса около уже существующей катионной вакансии (т.е. с вытеснением лишь одного X_A^-) экспериментально доказано [36]. Возможность его осуществления около изломов дислокации не вызывает с энергетической стороны сомнений и, по-видимому, также реально подтверждено [35, 40]. В работе [36] предположено осуществление этого процесса в идеальной решетке КВг. Хотя энергетическая возможность последнего процесса в настоящее время не вполне определена [47], он соответствует логике химических реакций с участием ионов и молекул типа X_2^0 , X^- и X_3^- [48] и способен объяснить многие известные экспериментальные факты [36].

Вышерассмотренный процесс является примером возможности образования катионных дефектов в результате вторичных процессов с участием первичных анионных дефектов. Существует и другие возможные процессы такого рода (например, вытеснение из нормального узла катиона в результате взаимодействия V_K -и Н-центров [7]).

Поэтому проявление непосредственного распада экситонов на катионные дефекты более перспективно искать в кристаллах с большими анионами и малыми катионами (например, $NaBr$), в которых эффективность радиационного создания анионных дефектов низка [19].

Независимо от механизма создания X_3^- -центров одновременно с ними должна возникать междоузельная пара $X_2^- M_C^+$. При больших дозах облучения должны возникать агрегаты этих дефектов [40], а также агрегаты типа X_n^- . По-видимому, большие агрегаты могут выпадать в виде отдельной фазы и обуславливать разрушение кристаллов. Возможно, что именно таков механизм экспериментально наблюдаемого разрушения кристаллов и перио-

дического выбрасывания больших количеств анионов и катионов [49].

В а к л ю ч е н и е

Материал настоящей лекции показывает, что хотя в последние годы достигнуты существенные успехи в понимании микро-механизма распада экситонов на структурные дефекты в ЦГК, ряд важных аспектов проблемы остаются еще невыясненными. Сюда относятся прежде всего детальное описание кристалла с рождающимся дефектом в области узкого горла, механизмы удаления друг от друга компонентов пары дефектов и механизмы возникновения катионных дефектов. Несомненно, что решение этих и многих других проблем физики точечных дефектов в ионных кристаллах невозможно без развития наряду с экспериментальными методами исследования и методов математического моделирования дефектов и их динамики.

Т а б л и ц а I

Равновесные энергии пар дефектов в некоторых ШГК (в эВ)

Кристалл	$V_a^+ + V_c^-$		$V_c^- + M_i^+$ теор. [5]	$V_a^+ + X_i^-$ теор. [5]	$V_a e^- + (X_2^-)_a$ теор. (см. текст)
	экспер. [8]	теор. [5]			
NaCl	2,45 + 0,05	2,32	3,21	3,85	7,1
KCl	2,52 + 0,07 - 0,03	2,50	3,24	3,41	6,7
KBr	2,37 ± 0,06	2,28	2,75	3,11	5,8

Т а б л и ц а II

Энергии активации миграции релаксированных точечных дефектов в кристаллах KCl (в эВ) и температуры, выше которых миграция наблюдается экспериментально ($^{\circ}$ К)

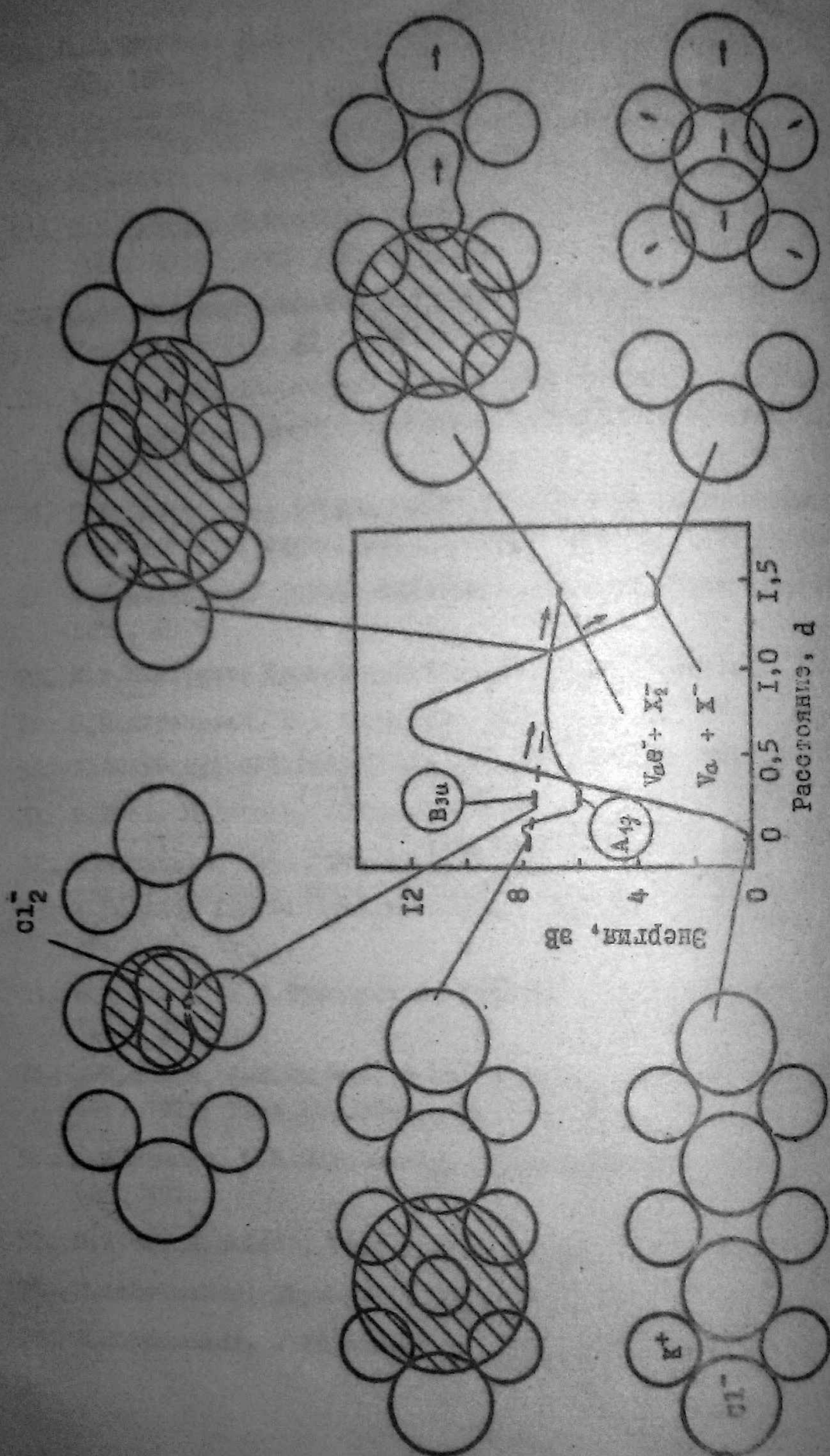
Дефект	Энергия миграции		Температура миграции	
	экспер.	теорет.		
X_i^-	0,09 [2,3]	0,28 [5]	20 [2,3]	
$(X_2^-)_a$	0,075 [2-4]		35 [2,3]	
M_i^+		0,38 [5]		
V_a^+		0,69 [5]	235 [2,11]	
V_c^-		0,69 [5]		
$V_c e^+$			245 [12]	
$V_a e^-$	1,6 [13]	1,42 [14]	500 [13]	

Л и т е р а т у р а

1. Ч.Б.Луцкий, И.К.Витол, М.А.Эланго, УФН, 122, 223, 1977.
2. E. Sonder, W.A.Sibley, in: Point Defects in Solids, vol.1, ed. J.H.Crawford and L.M.Slifkin, N.Y., Plenum Press, 1972, p. 201.
3. N.Itoh, Crystal Lattice Defects, 3, 115, 1972
4. N.Itoh, J.Phys.Colloq., 37, C7-27, 1976
5. C.R.A.Catlow, J.Corish, K.M.Diller, P.W.M.Jacobs, M.J.Norgett, J.Phys.Colloq., 37, C7-253, 1976
6. J.P.Stott, J.H.Crawford, Phys.Rev., B6, 4660, 1972
7. Ch.B.Lushchik, A.A.Elango, R.I.Gindina et al., Int.Conf. Defects Ins.Cryst., Gatlinburg, 1977, p.273
8. R.G.Fuller, in: Point Defects in in Solids, vol.1, ed. J.H.Grawford and L.M.Slifkin, N.Y.Plenum Press, 1972, p.141
9. М.А.Эланго, ФТТ, 17, 2151, 1975
10. N.Itoh, A.M.Stoneham, A.H.Harker, J.Phys. C10, 4197, 1977
11. S.Muradov, N.Elango, Изв. АН ЭССР, физ., мат., 19, 320, 1970
12. C.J.Delbecq, D.Schoemaker, P.H.Yuster, Phys.Rev., B9, 1913, 1974
13. E.L.Wolf, Phys.Rev., 142, 555, 1966
14. R.J.Brown, J.M.Vail, Phys.Stat.Sol., 40, 737, 1970
15. Ч.Б.Луцкий, И.К.Витол, М.А.Эланго, ФТТ, 10, 2753, 1968
16. F.J.Keller, F.W.Patten, Sol.State Comm., 7, 1603, 1969; T.P.P.Hall, A.E.Hughes, D.Pooley, J.Phys., C9, 439, 1976
17. J.N.Bradford, R.T.Williams, W.L.Faust, Phys.Rev.Lett., 35, 300, 1975
18. Y.Kondo, M.Hirai, M.Ueta, J.Phys.Soc.Japan, 33, 151, 1972
19. Ч.Б.Луцкий, Р.И.Гиндина, Х.В.Инги и др., Труды ИФ АН ЭССР, 43, 7, 1975; Ч.Б.Луцкий, Р.И.Гиндина, Н.Е.Луцкий, Труды ИФ АН ЭССР, 44, 3, 1975

20. И.А.Куусман, П.Х.Либлик, Ч.Б.Лушик, Письма ЖЭТФ, 21, 161, 1975
21. R.F.Wood, Phys.Rev., 151, 629, 1966
22. R.T.Williams, M.N.Kabler, Phys.Rev., B9, 1897, 1974
23. K.S.Song, A.M.Stoneham, A.H.Harker, J.Phys., C8, 1125, 1975
24. R.Smoluchowski, O.W.Lazareth, D.D.Hatcher, G.J.Dienes, Phys.Rev.Lett., 27, 1288, 1971
25. Y.Toyouzawa, in: Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, ed. E.E.Koch, R.Haensel, N.Y., Pergamon Press, 1974, p. 317
26. Н.Н.Кристофель, Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах, М., "Наука", 1974
27. В.П.Денкс, Н.Е.Лушик, Ч.Б.Лушик, Х.А.Соовик, ФТТ, 18, 2151, 1976
28. R.T.Williams, Phys.Rev.Lett., 36, 529, 1976
29. В.М.Агранович, В.В.Кирсанов, УФН, 113, 3, 1976
30. W.A.Sibley, O.B.Facey, Phys.Rev., 174, 1076, 1968
31. N.Itoh, M.Saidoh, J.Phys.Colloq., 34, C9-101, 1973
32. М.А.Эланго, Труды ИФА АН ЭССР, 43, 63, 1975
33. A.Schmid, P.B.Braünlich, P.Rol., Phys.Rev.Lett., 35, 1382, 1975
34. И.К.Витол, В.Я.Грабовскис, Изв. АН СССР, сер. Физ., 38, 1233, 1974
35. L.W.Hobbs, A.E.Hughes, D.Pooley, Proc.Roy.Soc., A332, 167, 1973; Phys.Rev.Lett., 28, 234, 1971.
36. A.A.Elango, T.N.Nurakhmetov, Phys.Stat.Sol., b, 78, 529, 1976
37. N.Itoh, M.Saidoh, Phys.Stat.Sol., 33, 649, 1969
38. D.Schoemaker, Phys.Rev., 133, 3516, 1971
39. D.Schoemaker, J.Phys.Colloq., 37, C7-3, 1976

40. L.W.Hobbs, J.Phys.Colloq., 37, C7-3, 1976
41. В.И.Готлиб, Я.Ж.Кристансон, К.К.Шварц, Ю.А.Экманис,
в кн.: Радиационная физика, УП, Рига, "Зинатне", 143,
1973
42. Н.Н.Нерш, Phys.Rev., 105, 1410, 1957; Н.А.Яансон,
Р.И.Гиндина, Ч.Б.Лушик, ФТТ, 16, 371, 1974
43. Т.Н.Нурахметов, Р.И.Гиндина, В.С.Осминин, А.А.Эланго,
Труды ИФ АН ЭССР, 47, 168, 1977
44. J.D.Kingsley, J.Phys.Chem.Solids, 23, 949, 1962;
E.M.Winter, D.R.Wolfe, R.W.Christy, Phys.Rev., 186,
949, 1969
45. Y.Mitsushima, K.Morita, N.Matsunaga, H.Itoh, J.Phys.
Colloq., 37, C7-95, 1976
46. G.J.Dienes, R.D.Hatcher, R.Smoluchowski, J.Phys.Chem.
Solids, 31, 701, 1970
47. C.R.A.Catlow, K.M.Diller, M.J.Norgett, J.Phys., 38,
134, 1975
48. Р.Пиментель, Р.Спратли, Как квантовая механика объясняет
химическую связь, М., "Мир", 1973
49. Н.А.Цаль, Ю.В.Каравани и др., ФТТ, 16, 2440, 1974
50. М.Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических
решеток, М., ИЛ, 1958



ИСКАЖЕННЫЕ СТРУКТУРЫ В АЛМАЗНЫХ РЕШЕТКАХ

А.Е.Кив, В.Н.Соловьёв

ГЛАВА I	КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	
§ 1	О разных приближениях в связи с характером задач	62
§ 2	Попарно-аддитивное квантовохимическое описание (ПАКХО)	67
§ 3	Алгоритмы при квантовохимическом моделировании	70
§ 4	Квантовоклассический кластер	72
ГЛАВА II	ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ РЕЛЬЕФ В Si	
§ 1	Расчёты конкретных вариантов ПР	74
§ 2	Новые конфигурации дефектов в Si	75
§ 3	Температурная эволюция дефектов в Si	77
§ 4	Разупорядоченные структуры	80
ГЛАВА III	ЕЩЁ О НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ ПАКХО	
§ 1	Вакансионный перескок	84
§ 2	Эффект кузнечика в алмазной решётке	86

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

ПР	- потенциальный рельеф
ПЭМ	- полуэмпирические методы
ССП	- самосогласованное поле
ОПВ	- ортогонализированные плоские волны
ПШВ	- присоединенные плоские волны
ЭАП	- эффективный адиабатический потенциал
ЭВ	- электронное возбуждение
СА	- смещение атома
ККК	- квантовоклассический кластер
ПАКХО	- попарно-аддитивное квантовохимическое описание
КПС	- конфигурация с повернутыми связями
ТД	- точечные дефекты
ОД	- ориентационные дефекты

Г Л А В А I

КВАНТОВОХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Рассмотрение алмазного кристалла как большой молекулы лежит в основе применения квантовохимических методов к задачам о дефектах в алмазных структурах. Большинство работ, однако, нацелено на исследование идеальных кристаллических решеток, так как в этом случае симметрия системы служит важной отправной точкой [1]. Задачи о дефектах тоже формулируются с стремлением максимально сохранять возможности упрощений, связанных с симметрией [2]. Поэтому, когда речь идёт о процессе образования дефекта, начинаются трудности, которых нет в статическом варианте [3]. Кроме того, что резко падает симметрия, сильно перемешиваются локальные и зонные состояния, эта картина непрерывно и резко изменяется во времени. Проведение квантовохимического моделирования позволяет построить потенциальный рельеф (ПР) для разных конфигурационных переходов. (Это напоминает продвижение по болотистой местности, когда после каждого шага необходимо проверить, насколько тверда почва под ногами. Здесь имеется в виду, что сравнение промежуточных и вспомогательных результатов с экспериментом – единственный источник успокоения для того, кто не выбрал бескомпромиссную дорогу „*ab initio*“).

И, конечно, нахождение новых фактов и расширение горизонта, дающее интерпретацию непонятных экспериментов, убеждает в целесообразности проделанной работы.

В расчётах дефектов обычно исходят из заданной атомной конфигурации, и задача состоит в отыскании энергетического спектра [4] или адиабатических потенциалов [5]. Эти расчёты проводят с применением всех известных квантовохимических методов (относящихся к категории *ab initio* [6] или полужемпирического характера [7] (ПЭМ)).

ПЭМ часто отдаётся предпочтение в связи с тем, что они, отступая от "первых принципов", позволяют в ходе расчёта компенсировать неполноту рассмотрения введением экспериментальных параметров, эффективно учитывающих неучтённые или некорректно записанные взаимодействия. Кроме того, и это не менее важно, применение ПЭМ резко сокращает объём вычислительной работы, позволяя получать результаты и в тех случаях, когда расчёты *ab initio* практически неосуществимы.

Основным и наиболее последовательным в группе неэмпирических методов является метод ССП, применённый Рутаном к расчёту молекул в варианте МО ЛКАО [8]. Схема Рутана для своей реализации требует большого объёма вычислений. Число интегралов, учитывающих электрон-электронные взаимодействия, возрастает примерно, как n^4 (n — размерность базиса). Есть, однако, разные пути достижения необходимой точности расчёта при разумном объёме вычислительной работы. Важное усовершенствование введено Бойсом [9], применявшим в качестве базисных функции Гаусса. В этом случае существенно упрощается вычисление интегралов, что в значительной степени

компенсирует необходимость расширения базиса.

В настоящее время выполняются расчёты в которых реализуются частные варианты указанной схемы. Исследования, проведенные для локальных центров в ШГК, суммированы в монографии Н.Н.Кристофеля [5]. В ШГК описание дефектных конфигураций является эффективным в рамках квазимолекулярного приближения.

Квазимолекулярные расчёты ТД в алмазных решетках были начаты работой Коулсона и Кирсли [10а]. Предполагалось, что при удалении узлового атома сохраняется sp^3 -гибридизация одноэлектронных орбит окружающих атомов. Волновые функции такой квазимолекулы записываются в виде слэтеровского детерминанта и далее в приближении Хартри-Фока рассчитывается энергетический спектр вакансии в алмазе. Указанный расчёт существенно базируется на допущении о незначительной деформации решётки и сохранении пространственной ориентации разорванных связей в области вакансии. Расчёты такого характера были повторены Ямагучи и др. [10в]. Последовательные неэмпирические расчёты вакансии не приводили к согласию с экспериментом, что побудило прибегнуть к введению эмпирических параметров.

Новые варианты расчётов получили развитие в последнее время. Например, в [1] предложена методика, основанная на разложении одноэлектронных функций и энергии в ряд по степеням квазиимпульса. Квазимолекула выбирается в виде расширенной элементарной ячейки Вигнера-Зейтца. Задача сводится к уравнениям типа Рутана и корректно учитывает граничные условия.

Одно из направлений в исследованиях электронной структуры

алмазоподобных кристаллов связано с использованием квазилокальных двухцентровых волновых функций -геминалей [IIa-c]. В [IIa] на основе антисимметризованных комбинаций геминалей вариационным методом рассчитаны возбужденные состояния в алмазе. В работах Н.Б.Толпыго и сотр. [IIb] записаны и решены самосогласованные уравнения для геминалей. Межэлектронное взаимодействие учитывается в пределах одной связи точно, а для разных связей при помощи самосогласованного потенциала. Самосогласованные уравнения для геминалей получаются из уравнений типа Хартри-Фока, если пренебречь обменными членами и ввести понятие "потенциала связи" [II c.] Были получены важные результаты при рассмотрении основного и возбуждённого состояний кристаллов типа алмаза и сфалерита.

Широкое применение для расчётов дефектов получил метод псевдопотенциала [IIa]. Основные состояния Ψ_j , близкие к атомным, удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j. \quad (I.I.I)$$

Волновые функции валентных электронов Ψ_k , являющиеся решением уравнения

$$\hat{H}\Psi_k = E_k\Psi_k, \quad (I.I.2)$$

подлежат определению. Решение уравнения (2) ищется в виде:

$$\Psi_k = \Phi_k - \sum_j \Psi_j \Phi_k d\tau \quad (I.I.3)$$

Подстановка (3) в (2) с учётом (1) и $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$ даёт

$$(\hat{T} + \hat{V}_n)\Phi_k = E_k\Phi_k, \quad (I.I.4)$$

где

$$V_n \Phi_k = \hat{V} \Phi_k + \sum_j (E_k - E_j) \Psi_j \cdot \int \Psi_j \Phi_k d\tau. \quad (1.1.5)$$

Величины \hat{V}_n и Φ_k носят название псевдопотенциала и псевдофункции.

Поскольку запись (5) приводит к сглаживанию исходного потенциала и его уменьшению, появляется возможность применения теории возмущений и разложения Ψ_k по плоским волнам.

И.В.Абаренковым и В.Хейне был введён вместо (5) модельный потенциал [12в], который выбирался в соответствии с особенностями конкретного кристалла и действовал на псевдволновую функцию как обычный потенциал.

Новый вариант псевдопотенциального метода предложен в [13]. Он назван автором химическим псевдопотенциальным приближением. В отличие от общепринятой процедуры в [13] волновая функция разлагается по локализованным орбиталям связей, что приближает схему расчёта к методу ЛКАО МО и делает расчёт более чувствительным к локальным свойствам кристалла. Имеются расчёты, в которых псевдопотенциал используется в рамках метода функций Грина [14].

Отметим перспективность применяющегося с недавнего времени для расчёта дефектов структуры метода X_α (X_α - метод ССП и рассеянных волн) [15]. По сравнению с ЛКАО МО X_α - метод требует затрат машинного времени значительно меньших. Кроме того, полученные результаты не зависят от выбора базисных волновых функций. При помощи X_α -метода уже выполнен целый ряд расчётов электронной структуры ковалентных кристаллов, давших хорошие результаты [16].

В расчётах кристаллов с дефектами часто используют эмпирические параметры, которые существенно влияют на результаты, приближая их к полученным экспериментально.

Весьма плодотворным оказалось последовательное применение полуэмпирического подхода в рамках метода ЛКАО МО [17]. Суть подхода сводится к тому, что тулоновские и резонансные интегралы не вычисляются, а берутся из опыта, причём первые — из данных по атомным спектрам, а вторые — из данных по электронным спектрам других систем с близким характером межатомных взаимодействий. Расчёты, основанные на указанном подходе, дают подробную информацию о зонной структуре кристаллов с алмазной решеткой, которая по точности не уступает результатам, полученным методами ОПВ, ППВ и др. [18].

Для упрощения полной схемы Рутана применяют различные приближения, среди которых наибольшее распространение получил расширенный метод Хюккеля (РМХ) [19a]. По этому методу в секулярном уравнении диагональные элементы заменяются потенциалами ионизации с обратным знаком $H_{ii} = -I_i$, а недиагональные пропорциональными соответствующим интегралам перекрывания $H_{ij} \sim \frac{H_{ii} + H_{jj}}{2}$. В расчётах молекул теперь применяют усовершенствованный РМХ, в котором к обычной схеме РМХ добавляется процедура самосогласования по зарядам на атомах и атомным конфигурациям. Известные расчёты дефектных конфигураций в кристаллах проведены без упомянутой дополнительной процедуры. Основные приближения РМХ непосредственно вытекают из приближения Малликена [19b]. Анализ показывает, что I_i имеют смысл энергии ионизации

валентных состояний, зависящих от полного заряда и конфигурации электронов атома в соединении [20]. Некорректным является также постулирование пропорциональности величин H_{ij} и S_{ij} .

Предпринимаются попытки получения аналитических выражений, описывающих межатомные взаимодействия в двух- или трёхчастичном приближении, причём наибольшее распространение получили парные потенциалы межатомных взаимодействий (ПМВ).

§ 2 Попарно-аддитивное квантовохимическое описание (ПАКХО)

При проведении кластерных расчётов квантовохимическими методами необходимо иметь схему, которая бы позволяла

- осуществить различные варианты моделирования атомных перемещений с последовательным учётом электрон-решёточных взаимодействий;
- исключить неоднозначное влияние на результат граничных условий;
- обеспечить корректный учёт релаксации системы при построении ПР в сочетании с приемлемой компактностью вычислений.

В отличие от [1], такая модель должна приводить к достаточно надёжным результатам для относительного изменения полной энергии кластера при атомных перемещениях.

Анализ показал, что приемлемых результатов можно добиться, применяя попарно-аддитивное квантовохимическое описание (ПАКХО) в кластерном варианте.

Разбивая кластер на i групп эквивалентных связей (ЭС) по j связей в каждой группе, энергию системы представляем в виде

$$E = \sum \langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle, \quad (I.2.1)$$

где Ψ_{ij} - молекулярная орбиталь j -ой связи в i -ой группе, \hat{H} - двухцентровый гамильтониан.

В расчётах используются слэтеровские волновые функции с варьируемой орбитальной экспонентой $\alpha(R)$. Угловая часть волновых функций записывается в виде

$$Y_i = \sum a_{ij} Y_j, \quad (I.2.2)$$

где Y_j - угловые части s - и p -функций, a_{ij} - гибридные коэффициенты (ГК), которые для искаженных структур определяются из условий ортонормировки и наибольшего перекрывания гибридных орбиталей соседних атомов.

В ходе квантовохимического моделирования существенным является выбор шага λ . С одной стороны λ определяется условиями скорейшего спуска в градиентном методе, с другой стороны - зависимостью $\alpha(R)$ [21]. Из убывания интеграла перекрывания S с увеличением междядерного расстояния получено:

$$\frac{d\alpha}{dR} > - \frac{\alpha}{R} \quad (I.2.3)$$

Таким образом, при $R > R_0$ возможна дефинитная оценка

$$\alpha_0 < \alpha(R) < \frac{\alpha_0 R_0}{R}, \quad (I.2.4)$$

где α_0 - затравочное значение α для $R = R_0$.

Максимальное относительное отклонение (δ) среднего $\bar{\alpha}_1 = \frac{\alpha_0 + \alpha_1}{2}$ от истинного в точке R_1 определяется соотношением

$$\delta \leq \delta_1 = \frac{\alpha_0 - \bar{\alpha}_1}{\alpha_0} = \frac{R_1 - R_0}{2R_1}, \quad (I.2.5)$$

где $\alpha_1 = \frac{\alpha_0 R_0}{R_1}$. Задаваясь определенным допустимым значением отклонения α от истинного значения, можно "проскочить" ряд точек R_1, R_2, \dots , пользуясь значениями $\alpha = \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \dots$. Когда набегает отклонение $\delta_1 + \delta_2 + \dots$, превышающее допустимое, находится новое опорное значение $\alpha = \alpha_i$, и процедура повторяется.

В тех случаях, когда варьирование энергии E затруднительно, нахождение опорных значений α_i в реперных точках R_i возможно прямым перебором, так как число реперных точек много меньше общего числа шагов в градиентном методе.

С точки зрения возможностей реализации нетермических активационных процессов в кристаллах представляют интерес ЭАП химической связи в различных возбуждённых состояниях. При вычислении энергии связи существенным оказался учёт зависимости $Z^*(R) = n\alpha(R)$, где Z^* — эффективный заряд.

Схема расчёта позволяет получить для всех неэквивалентных связей зависимость их энергии от межатомных расстояний и угловых отклонений (эффективные адиабатические потенциалы (ЭАП) связей). В каждом конкретном случае на основании проведенных расчётов ЭАП выбирается определенный способ описания неэквивалентных связей в дефектной области для исследования процессов ЭВ — СА. Эти процессы рассчитываются путём замены отдельных групп невозбуждённых связей, прилегающих к

дефекту, возбужденными. "Локализация" ЭВ проводится на связях, для которых энергия кластера (I) минимальна. Таким образом, находятся метастабильные состояния системы при наличии локализованных ЭВ, и изучаются перестройки атомных конфигураций в этих состояниях.

На ЭЦВМ решаются задачи двух типов. В случае вариационного метода построения потенциального рельефа (первый тип) отсутствует развёртка процесса во времени, и вероятностные оценки должны производиться независимо. Временные границы определяются в таких задачах для разделения процессов атомных смещений на адиабатические и неадиабатические.

Второй тип задач (динамические) сводится к численному интегрированию уравнений движения.

§ 3 Алгоритмы при квантовохимическом моделировании

ПАКХО даёт возможность производить расчёт сил на каждом шаге, исходя из пересчитанного заново адиабатического потенциала. При пересчёте адиабатического потенциала исправляются ГК и волновые функции МО химических связей. Построение ПР проводится при помощи алгоритма, в котором кластер разбивается на неэквивалентные группы ЭС. Поскольку для каждой i -ой группы ЭС в методе скорейшего спуска "работает" свой шаг, релаксация производится последовательно для всех групп ЭС с итерационными циклами.

В итоге алгоритм построения ПР выглядит следующим образом.

1. Сдвиг ΔX_1

а. Релаксация 1 группы ЭС (остальные фиксированы)

$$\psi^{(1)} - \Delta U - F - \lambda_1$$

$$\psi^{(2)} - \Delta U - F - \lambda_2$$

б. Релаксация 2 группы ЭС (остальные фиксированы)

Возврат к 1 группе ЭС

Возврат ко 2 группе ЭС

2. Сдвиг ΔX_2

ПРИМЕЧАНИЕ. $\psi^{(i)}$ - последовательно уточняемые волновые функции релаксирующей группы ЭС, λ_i - шаги в градиентном методе.

Динамические задачи с использованием ПАКХО решаются на основе алгоритма:

$$1. \quad t=0 \quad x_i, u_i, F_i \rightarrow x_i(\tau), u_i(\tau)$$

$$2. \quad x_i(\tau) \rightarrow \Gamma K - \psi^{(1)} - \Delta U - F_i(\tau)$$

$$3. \quad x_i(2\tau), u(2\tau)$$

$$\Gamma K - \psi^{(2)} - \Delta U - F_i(2\tau)$$

Переход $\Psi^{(1)} \rightarrow \Delta U$ требует сложных вычислений интегралов потенциальной энергии. Применяя теорему вириала, в записанных алгоритмах иногда удаётся объём вычислений резко сократить.

§ 4 Квантовоклассический кластер (ККК)

Конкретная реализация ПАКХО осуществляется на ККК. В одном из вариантов такого кластера две внутренние координатные сферы (17 атомов) описываются квантовомеханически в двухцентровом приближении. Внешние сферы описываются при помощи классических потенциалов типа Морзе.*

При описании "квантового ядра" кластера учитываются особенности геометрии дефектной области с целью обеспечения максимальной компактности вычислений. Энергия (I.2.1) переписывается в виде

$$E = \sum \langle \Psi_{ij} | \hat{H} | \Psi_{ij} \rangle + \sum U_{ij}, \quad (I.4.1)$$

где U_{ij} - потенциальная функция типа Морзе, описывающая взаимодействие атомов периферийной части кластера (вне квантового ядра).

При описании дефектных конфигураций область существенных искажений не распространялась за пределы двух координатных сфер. Параметры классических потенциалов Морзе

* Размеры классической части кластера можно было по необходимости увеличивать. Исследуемые конфигурации располагались в "квантовом ядре" кластера.

варьируются с целью нахождения оптимальных граничных условий для ядра кластера.

Выясняется, что для идеальной решетки Si можно ограничиться 5-атомным ядром кластера. Результаты: равновесное межатомное расстояние $R_0 = 2,2 \overset{\circ}{\text{Å}}$, угол между связями $\beta = 109^\circ$ (экспериментальные значения: $R_0 = 2,34 \overset{\circ}{\text{Å}}$, $\beta = 109^\circ 28'$). При помощи этой кластерной модели исследуются активационные процессы в кристаллической решётке типа ЭВ — СА.

Описанный вариант квантовохимического расчёта приводит к широким возможностям машинного моделирования активационных процессов в алмазоподобных кристаллах. Он занимает промежуточное положение между последовательной схемой Рутана и РМХ и является наиболее приемлемым с точки зрения требований, перечисленных в § 2 (см. схему 1).

ГЛАВА II

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ РЕЛЬЕФ В Si

§ I Расчёты конкретных вариантов ПР

На основе ПАХХО с использованием квантовоклассического кластера был рассчитан ПР для различных атомных перемещений в Si. Характер ПР показывает, что в кристаллической решётке Si возможны новые конфигурации дефектов (§ 2), которые ранее не рассматривались.

На рис.1 показан ПР для выхода собственного атома Si в междоузлие около идеального узла (1) и около фосфора (2). Рис.2 соответствует ПР для скачков Si—V (V - вакансия) (кривая 1) и P—V (кривая 2). Рис.3 содержит ПР для смещения бора в междоузлие (расчёт по методике ПАХХО) до точки T', а далее кривая проведена с учётом имеющихся экспериментальных данных по локализации и миграции бора в Si). Штрихпунктирная линия соответствует возвращению смещённого бора в узел, а наклонная линия - варианту смещения в результате предиссоциации химической связи.

Рассмотрение перечисленных вариантов ПР приводит к интересным выводам относительно некоторых активационных процессов в Si.

I. В окрестности P снижен барьер для выхода атома Si в междоузлие. Это указывает на важный канал образования E-центров, когда вакансия возникает непосредственно около P и исключается стадия диффузионно-контролируемой квазихимической реакции. Вероятность такого механизма возрастает с

увеличением ковалентного радиуса донорной примеси, что соответствует экспериментальным данным [22].

2. Барьер для перескока P в вакансию значительно ниже, чем для элементарного перескока одиночной вакансии. Поэтому частота обмена $P = V$ велика, и уточняются представления о механизмах диффузии в Si (схема 1а).

3. Выяснилось, что элементы III группы в узлах кристаллической решётки Si легко смещаются в междоузлия. Они способны при комнатных температурах отклоняться на заметные расстояния от положения в узле (см. рис. 3) без "разрыва" химических связей. На основании этих результатов уточняются представления о диффузии бора в Si (схема 2).

§ 2 Новые конфигурации дефектов в Si

Традиционно ТД рассматривают как смещенные атомы (и соответственно пустые узлы - вакансии) с коренной перестройкой химических связей, соответствующих идеальной решётке. (Происходит, образно говоря, "пересвязывание" атомов вокруг ТД).

Данные, приведённые в § I, указывают, однако, на существование нарушений структуры с сохранением всех связей, которые были в ненарушенном кристалле - изменяются углы между связями и длины связей, но не происходит "пересвязывание" атомов. Возникают конфигурации повернутых связей (КПС). Это т.н. ориентационные дефекты (ОД), которые хорошо известны в квантовой химии молекул, но не рассматриваются в квантовой химии кристаллов (рис. 4). Возможно, ОД связаны

с "мигающими" дефектами [23], но "мигание" не является необходимым свойством. Метастабильные КПС играют важную роль при объяснении подпороговых радиационных эффектов, что отмечено в [24]. Они обуславливают своеобразную кинетику ТД, их температурную эволюцию (§ 3), эффект демпфирования атомных смещений химическими связями в алмазных структурах [25], эффект кузнечика (Гл. III, § 2) и другие особенности активационных процессов в алмазоподобных кристаллах.

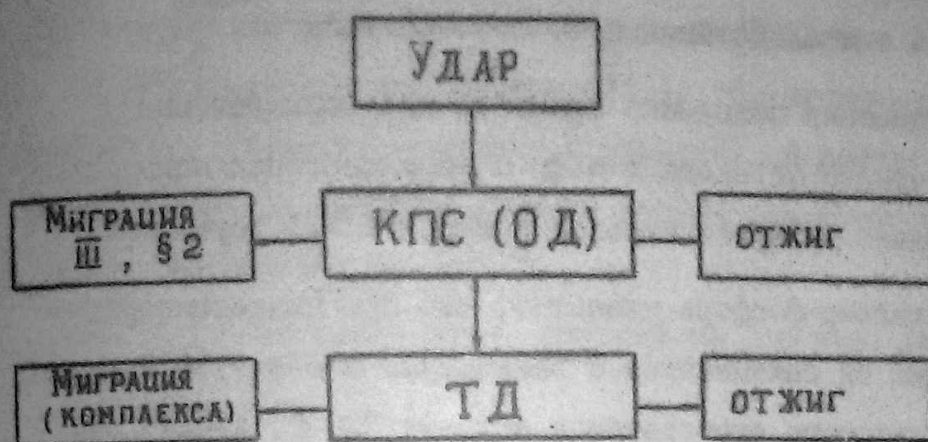
Моделирование конфигурации ($B_I + V$) (рис. 5) показывает, что она переходит в ($B_S + V$) с образованием свободной вакансии. Смещение атома бора в положение T_1 (рис. 3) создаёт устойчивую конфигурацию междоузельного бора (B_I), генетически связанного с оставшейся вакансией ($B_I + V$). Если происходит регибридизация деформированных связей в ($B_I + V$), образуется комплекс ($B_I + V$)_R. Из рис. 3 видно, что положение T_1 достигается атомом В при невысоких температурах. При повышении температуры конфигурация ($B_I + V$)_R периодически отжигается и вновь восстанавливается. Таким образом, атом В "мигает" из узла в T_1 с повторяющейся регибридизацией связей. Это "мигание" раскачивает близлежащий атом Si, выбивая его, в конечном счёте, в междоузлие. Атом В, возвратившись в узел, образует комплекс ($B_S + V$). Описанный процесс:



Существование КПС (ОД) необходимо учитывать при интерпретации данных по ударному смещению атомов в алмазных решётках. Не исключено, что они соответствуют "возбуждённой области", постулированной в [26a].

Вырисовывается следующая схема образования и эволюции

ТД.



§ 3 Температурная эволюция дефектов в Si .

Рассмотрим превращения комплексов В и Р в Si .

Основные экспериментальные факты относительно поведения в Si сводятся к следующему [27]:

- Эксперименты по фотопроводимости легированного бором и облученного Si обнаруживают междоузельный бор B_i при комнатных температурах и полный отжиг его при 200–300°C.
- Эксперименты по каналированию и электрические измерения предсказывают спад концентрации B_3 при 300 – 700 С и увеличение при 700 – 1000 С.
- Не обнаруживается заметное размытие концентрационных профилей до температур ≈ 900 С.
- ЭПР-исследования указывают на способность собственных междоузельных атомов Si (I_{-1}) вытеснять бор в

- междоузлия. Обнаружен и исследован комплекс ($B_s + V$).
- д) Результаты экспериментов по внутреннему трению в Si, легированном В при комнатной температуре, согласуются с исследованиями по фотопроводимости.
- е) Исследования поведения примесей при формировании эмиттерного перехода в n-p-n-транзисторах показывают ускорение диффузии базовой примеси (В) (пуш-эффект).

Относительно фосфора известно, что при низкотемпературном облучении он связывается с вакансиями и образует Е-центр, ЭПР-спектр которого отжигается в области 200 С. Анализ концентрационных профилей Р приводит к выводу о сложном (двухпоточном) механизме диффузии его при высоких температурах.

Рассмотрим некоторые модельные представления в связи с описанными экспериментами.

Примеси III группы (В), имплантированные при комнатной температуре, располагаются в узлах (B_s) и междоузлиях (B_I) в пропорции $\approx 3/2$.

Облучение дефектообразующей радиацией при низких температурах ($T < 180$ К) приводит к вытеснению B_s в междоузлия по реакции:



Отжиг B_I начинается при $T \approx 300$ К. С повышением температуры отжиг вакансий ($T \approx 180$ К) коррелирует с появлением комплексов ($B_s + V$), возникающих по реакции:



Их спектр ЭПР отжигается при 260 К. Температура 200–300 С обеспечивает полный отжиг B_I . С увеличением температуры отжига (500–700 С) снижается до минимума процент узельного бора, который восстанавливается почти до 100% при 1000 С. Что касается элементов У группы (Р), то, начиная с низких температур, облучение приводит к образованию комплексов, например, Е-центра, электрическая активность которого сохраняется до температур ≈ 200 С.

Как будет показано ниже, это ещё не означает диссоциации Е-центра.

Тот факт, что при низких температурах велика вероятность смещения атомов Ш группы в точку T_1 (см. рис. 3), объясняет лёгкость их вытеснения атомами Si (данные о вытеснении атомов У группы не получены). Приход междоузельного Si в состоянии sp^3 к узлу с B_S , смещенным в позицию T_1 , завершается вытеснением B_S атомом кремния (реакция (I)):

Возможны и другие варианты вытеснения. Как отмечено, возможен переход комплекса $B_S - Si$ с регибридизацией связей по Воткинсу в комплекс $(B_I + V)$. Приход атома Si в вакансию изменяет потенциальный рельеф, высвобождая B_I . При низкотемпературном вытеснении барьер может быть снят в результате преддиссоциации связей. Тогда с небольшой энергией активации ($\sim 0,06$ эВ) возникает комплекс $(B_I + V)$ и с приходом междоузельного Si, как уже сказано, высвобождается B_I [26]. Освободившийся B_I мигрирует по междоузлиям. Быстрая миграция B_I затормаживается образованием комплексов $(B_I + V)$ и $(B_S + V)$, обеспечение междоузельной стартовой позиции и малой концентрации центров захвата (V) привело

бы к существенному ускорению миграции бора [26в].

Вытекающие из квантовохимического моделирования результаты объясняют и другие квантовохимические превращения комплексов В и Р в Si в других температурных интервалах.

§ 4 Разупорядоченные структуры *

В настоящее время известны разные модели аморфного Si. Они отличаются выбором допустимых угловых искажений связей и являются топологически различными. Из экспериментальных данных удастся получить лишь кривые радиального распределения атомов (КРРА). Величины угловых искажений связей остаются неизвестными. Невозможно извлечь однозначную информацию о структуре аморфных полупроводников, исходя из расчётов плотности электронных состояний.

Важным отправным моментом в расчётах электронных состояний является задание равновесной конфигурации атомов. Была применена методика нахождения равновесной конфигурации в кластере, моделирующем один из фрагментов разупорядоченного полупроводника (2 координационные сферы около центрального атома).

Начальные координаты атомов кластера задавались такими, как и в кристалле Si. Затем случайным образом выбирались смещения граничных атомов кластера в пределах $0,1 \div 0,2$ равновесного расстояния, и выбранные положения фиксировались.

* Результаты получены совместно с Л.Е.Стысом [28].

Далее определялись равновесные положения первых соседей при фиксированном положении центрального атома, а затем равновесное положение центрального атома при фиксированных положениях первых соседей. Такая итерационная процедура повторялась для большого набора граничных условий.

При сопоставлении результатов с экспериментом учитывалось, что вероятности реализации различных конфигураций неодинаковы. Поскольку плотность аморфного кремния всего на 2 - 3% отличается от плотности кристаллического, можно считать малым смещение центра масс кластера аморфного кремния по сравнению с соответствующим кластером кристаллического кремния. Функция распределения плотности вероятности аппроксимировалась ступенькой. Все конфигурации, удовлетворяющие условию $\Delta Q/Q_0 < 0,2$ (где ΔQ - смещение центра масс, Q_0 - равновесное расстояние в кристалле) считались равновероятными, а конфигурации не удовлетворяющие этому условию отбрасывались.

Было отобрано 40 конфигураций, удовлетворяющих указанному условию. При этом средние расстояния до первых и до вторых соседей практически совпадают с экспериментальными.

Расчёт показал, что средние угловые искажения составляют $\pm 7^\circ$, а верхний предел угловых искажений $12-15^\circ$, что существенно меньше, чем допускается в ряде моделей. В результате проведенных расчётов обнаружилось характерные междоузлия аморфного Si.

В аморфных средах выявляются следующие особенности, важные для понимания присущей им высокой скорости диффузии:

- а) наличие большого набора неэквивалентных междоузлий;
- б) резкие изменения параметров междоузлий при различных внешних воздействиях, в том числе механических и при возбуждениях химических связей радиацией;
- в) смена типов междоузлий при внешних воздействиях, обусловленная релаксационными процессами;
- г) узельное положение примесей (например, Р) менее устойчиво, чем в кристалле. Преимущественно межузельное положение примесей в аморфных структурах объясняет их слабое влияние на электрофизические свойства.

Особый интерес представляет аморфизированный Si, который получается в результате ионной бомбардировки. Для получения данных о возможных модификациях разупорядоченного Si, подвергнутого ионной бомбардировке, проводилось квантовохимическое моделирование аморфного Si с различным характером разупорядочения. Отыскивались метастабильные конфигурации, соответствующие разным вариантам разупорядочения. Оказалось, что (с учётом достаточно большой статистики) метастабильные конфигурации удаётся получить лишь при "дроблении" кластера на фрагменты, состоящие не менее, чем из двух тетраэдров. Когда разупорядочение становится столь "глубоким", что нарушается конфигурация каждого тетраэдра, не удаётся найти минимум на потенциальной поверхности, соответствующей такой системе. Этот результат привёл к предположению, что рекристаллизация, начинающаяся при длительной ионной бомбардировке [26a], обусловлена тем, что локально достигается упомянутое выше "глубокое" разупорядочение, которое соответствует неустойчивому состоянию, переходящему в

кристаллическую фазу.

Из [29] следует, что эффективность влияния различных физических факторов на ускорение диффузии в конечном счёте определяется соотношением величин X_1 и X_2 . Для большого количества неэквивалентных междоузлий эффект будет зависеть от соотношения различных X_1 . Ясно, что в аморфных средах, характеризующихся широким распределением междоузлий по размерам, с большой вероятностью находятся междоузлия, параметры которых X_1 попадают в область уменьшения или инверсии барьера.

В аморфных средах возможен специфический механизм ускоренной миграции под влиянием внешних воздействий. Как отмечено, аморфная среда (например, Si) рассматривается как состоящая из отдельных фрагментов идеальной структуры, "состыкованных" случайным образом. В случае Si фрагменты представляют собой несколько правильных тетраэдров, граничные связи которых по-разному ориентированы. (Вероятно наличие конфигураций с развернутыми связями, подобных изображенной на рис. 4). Установлено, что от положения слабо нарушенных связей существенно зависит ПР для развернутых связей и геометрия междоузлия. При возбуждении связей 4-9 различным способом (светом, механическим воздействием и т.д.), изменяется геометрия T' , T_1 , T , H и др. междоузлий, что способствует переходу атомов из одних междоузлий в другие.

ГЛАВА III

ЕЩЕ О НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ ПАКХО

§ I Вакансионный перескок

Схема миграции вакансии по Свэлину представлена на рис.5а. Движение к седловой точке сопровождается непрерывным изменением коэффициентов в (I.2.2). Здесь невозможно выделить в чистом виде зависимость ЭАП от расстояния $U(R)$. Поэтому на рис.5б перемещение атома А к седловой точке S соответствует непрерывному переходу системы с одной кривой $U(R)$ на другую, и приведённые на рис.5б кривые содержат точки, принадлежащие указанному множеству термов $U(R)$. (см.рис.5а - из положения (а) система переходит в (в)). В точке S пересекаются возбуждённые термы для ЭАП в положении (а) и (с).

Вероятность элементарного акта

$$W \equiv e^{-U/RT} P, \quad (3.1.1)$$

где U - энергия тепловой активации для перемещения системы в седловую точку S , P - вероятность преддиссоциации в точке S .

В соответствии с моделью Свэлина после достижения атомом седловой точки происходит разрыв трёх связей и формируются новые, расположенные симметрично относительно седловой точки. Возбуждения связей типа ${}^1\Sigma_u$ и ${}^1\Sigma_g$ дают инверсию потенциального барьера.

Рассмотренные случаи соответствуют нейтральной вакансии (V^{0*}), а также вакансии V^+ . При помощи ЭАП для тригли была рассчитана энергия миграции V^- . Получены следующие результаты.

Тип вакансии	V^{0*}	V^+	V^-
Энергия миграции (эВ)	$0 \pm 0,1$	$0,1 \pm 0,3$	$0 \pm 0,2$

Рассмотрение ЭАП возбуждённых химических связей в кремнии показало, что уменьшение энергии миграции (U) возможно также в результате своеобразных вариантов преддиссоциации химической связи. Если потенциальная кривая для неустойчивых состояний пересекается с кривой, соответствующей связанному возбуждённому состоянию, результат будет зависеть от взаимного расположения точки пересечения термов (O') и седловой точки S . Когда точка O' находится правее S , возбуждение связи приведет к диффузионному перескоку в соответствии с описанным механизмом. При обратном расположении точек O' и S ещё до перехода атома в седловую точку может произойти разрыв связи вследствие преддиссоциации. В этом случае вероятность (I) диффузионного скачка выразится формулой

$$W_p = P \exp\left(-\frac{\beta^2 D (\Delta x')^2}{kT}\right), \quad (3.1.2)$$

где $\Delta x'$ - смещение диффундирующего атома из равновесного положения в точку O' , β - параметр жесткости связи, D - энергия диссоциации.

Механизм миграции, включающий преддиссоциацию связи, эффективен в случае выполнения неравенства

$$W_p > \exp\left(-\frac{B^2 D \Delta X_s^2}{kT}\right) \quad , \quad (3.1.3)$$

ΔX_s - смещение в седловую точку S .

Оценка вероятности преддиссоциации позволила проверить это условие, которое оказалось выполнимым. Условие $W_p > W$ накладывает ограничение на $\Delta X'$:

$$\Delta X' < \frac{1}{B} \sqrt{\frac{kT}{D} \ln \frac{P}{W}} \quad . \quad (3.1.4)$$

Для этих механизмов диффузии характерна своеобразная неаррениусовская температурная зависимость вероятности перескока.

§ 2 Эффект кузнечика в алмазной решётке [30]

Детальное изучение ПР при перемещении узлового атома Si в T-междоузлии показало, что возможны КИС, соответствующие метастабильным состояниям двух типов: для нерелаксированной системы и для системы, претерпевшей определенную релаксацию после прихода атома А в область T_1 . При адиабатическом перемещении система релаксирует непрерывно, и в T_1 -междоузлии имеет относительно глубокий минимум на ПР.

Перевод системы в область метастабильных состояний с частичной релаксацией возможен в результате сообщения атому А (рис.4) соответствующего импульса в направлении $\langle III \rangle$. Динамический расчёт проводится по методу Виньярца. Вычисление сил и учёт электрон-решёточных взаимодействий осуществляются по описанным алгоритмам.

Для некоторых значений импульса атом A смещается за точку T_1 , и после этого свободная эволюция системы в динамическом режиме приводит к перестройке атомных конфигураций, показанной на рис. 4а.

Восстановление дефектной конфигурации в окрестности A' приводит к сдвигу атома B вправо и возникновению в окрестности B' аналогичной дефектной конфигурации. Происходит перескок области с развернутыми связями (рис. 4а), напоминающий прыжок кузнечика ("эффект кузнечика").

Эффект кузнечика указывает на новую возможность миграции дефектных конфигураций в алмазных решётках. Такого типа миграция не является длиннопробежной и не относится к обычным ТД в традиционном понимании. Тем не менее указанный эффект можно привлечь для интерпретации радиационно-стимулированной диффузии, миграции подпороговых дефектов и некоторых явлений, наблюдающихся при имплантации кремния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Р.А.Эварестов, М.И.Петрашень, Е.М.Ледовская, в сб. "Физика молекул", К., "Наукова думка", 1975
2. А.А.Левин, Введение в квантовую химию твердого тела, М., "Химия", 1975
3. А.Е.Кив, Постоянный семинар по моделированию радиационных и других дефектов в кристаллах, Тезисы докладов, Кривой Рог 9, 1977
4. F.P.Larkins, J.Phys.Chem.Sol., 32, 965 (1971)
5. Н.Н.Кристофель, Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах, М., "Наука", 1974
6. H.Sambe, R.H.Felton, J.Chem.Phys., 62, 1122 (1975)
7. А.П.Зейф, в сб.: Элементарные физико-химические процессы на поверхности монокристаллических полупроводников, М., "Наука", 1975
8. C.C.Roothaan, Rev.Mod.Phys., 23, 69 (1951)
9. S.F.Boyd, Proc.Roy.Soc., A200, 542 (1950)
- 10а. C.A.Coulson, M.J.Kearsley, Proc.Roy.Soc., A241, 433 (1957)
- 10в. Т.Я.Уэмагучи, Phys.Soc.Jap., 17, 1359 (1962)
- 11а. К.Б.Толпыго, ФТТ, 17, 1769 (1975)
- 11в. З.Я.Евсеев, К.Б.Толпыго, ФТТ, 9, 3 (1967); 10, 1193 (1968)
- 11с. К.Б.Толпыго, В.М.Шаталов, УФН, 20, 1476 (1975)
- 12а. В.Хейне, М.Козн, Д.Уэйр, Теория псевдопотенциала, М., "Мир", 1973
- 12в. I.V.Abarenkov, V.Heine, Phil.Mag., 9, 451 (1964)
13. D.W.Bullet, J.Phys.C: Solid St.Phys., 8, 3108 (1975)
14. А.Б.Ройцын, ФТП, 8, 3 (1974)

15. K.H.Johnson, Advan.Quantum.Chem., 2, 143 (1973)
16. B.G.Cartling, J.Phys.C: Solid St.Phys., 8, 3171 (1975)
17. B.P.Messmer, Доклад на Международной конференции по дефектам в полупроводниках, Фрайбург, 1974
18. У.Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., "Мир", 1968
- 19a. R.Hoffmann, J.Chem.Phys., 39, 1397 (1963)
- 19b. R.S.Mulliken, J.Chem.Phys., 46, 497 (1949)
20. И.Б.Берсукер, Электронное строение и свойства координационных соединений, Л., "Химия", 1976
21. А.Е.Кив, Л.Е.Стыс, Дефинитный метод уточнения орбитальной экспоненты функции Слэтера. Тезисы Постоянного семинара по моделированию дефектов, Кривой Рог, 1977, (в печати)
22. В.С.Вавилов, В.Б.Глазман, Н.У.Исаев, Б.Н.Мукашев, А.В.Спицын, ФТП, 8, 471 (1974)
23. В.М.Кожкин, Равновесные и неравновесные дефекты в кристаллах с большой зоной неустойчивости, Криворожский семинар по вопросам применения ЭВМ для расчетов дефектов в кристаллах, Тезисы докладов, Кривой Рог, 1975
24. З.А.Искандерова, А.Е.Кив, А.А.Малкин, В.А.Янчук, ФТП 7, 1755 (1973)
25. А.Е.Кив, В.Н.Соловьев, ФТП, II, 9 (1977)
- 26a. Л.С.Смирнов, ФТТ, 3, 1669 (1960)
- 26b. Физические процессы в облученных полупроводниках, под.ред. Л.С.Смирнова, Новосибирск, "Наука", 1977
- 26c. Радиационно-активируемые процессы в кремнии, под.ред. Ш.А.Вахидова, Ташкент, "ФАН", 1977
27. W.Frank, Radiation Effects, 21, 119 (1974)
Б.Н.Мукашев, Л.Г.Колодин, К.Х.Нусупов, ФТП, 12, 1174 (1978)
- В.Е.McDonald, Т.К.McNab, Phys.Rev., B13, 39 (1976)
- М.Charki, А.Н.Kalma, Phys.Rev., B1, 647 (1970)

28. А.Е.Кив, Л.Е.Стис, В.Н.Соловьев, "Активационные атомарные процессы в аморфном Si". УФН (в печати)
29. З.А.Искандерова, А.Е.Кив, ФТП, 9, 2 (1975)
30. А.Е.Кив, В.Н.Соловьев "Эффект кузнечика в алмазной решетке", Phys.status solidi, (в печати)

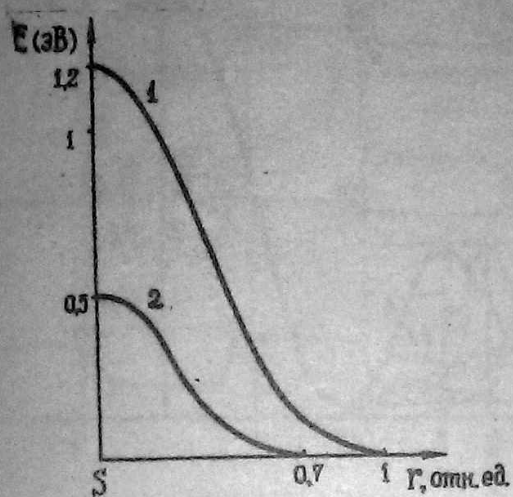


Рис. 1

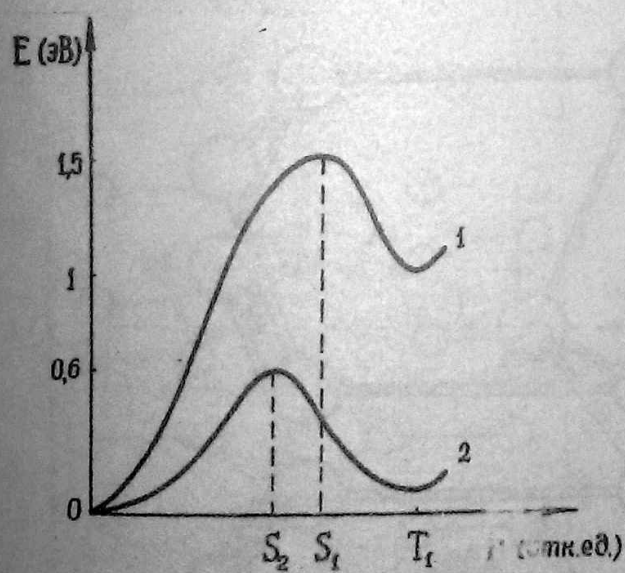


Рис. 2

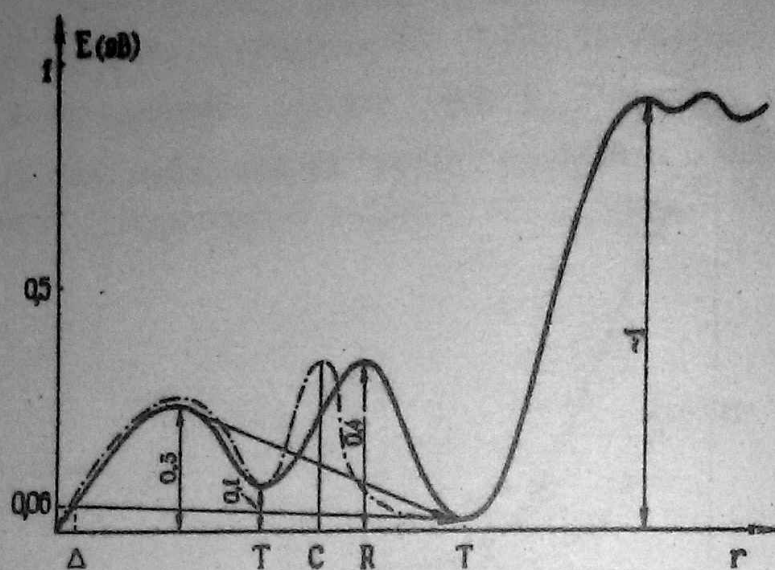


Рис. 3

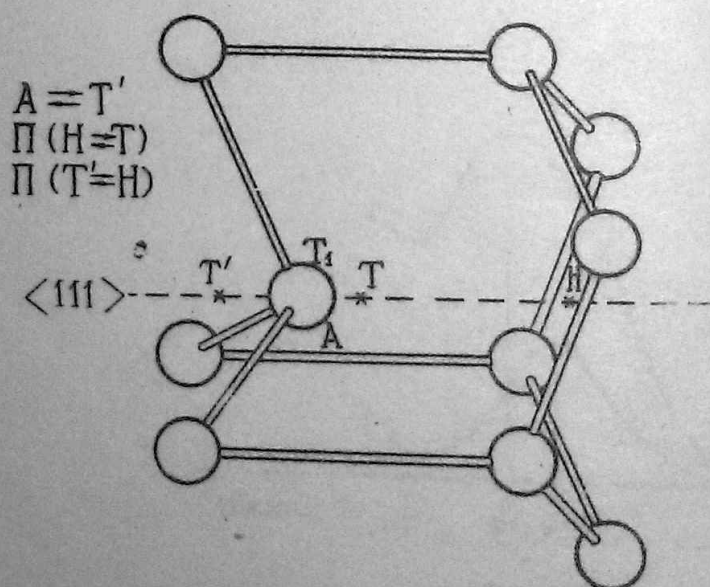


Рис. 4

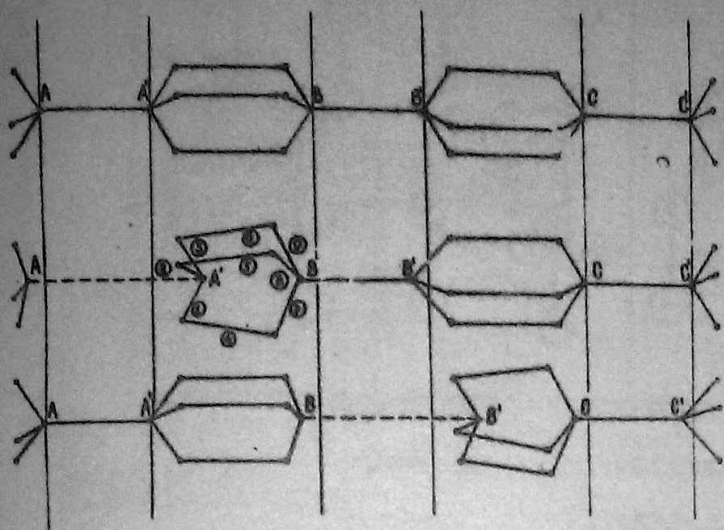


Рис. 4а

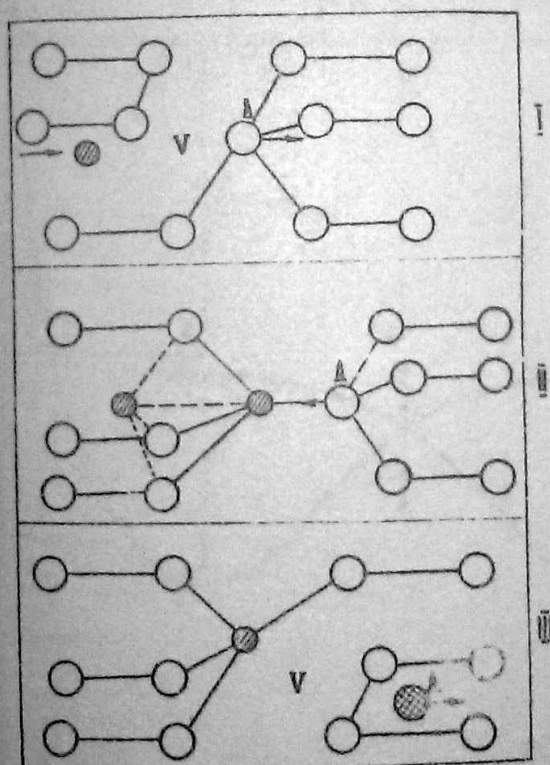


Рис. 5

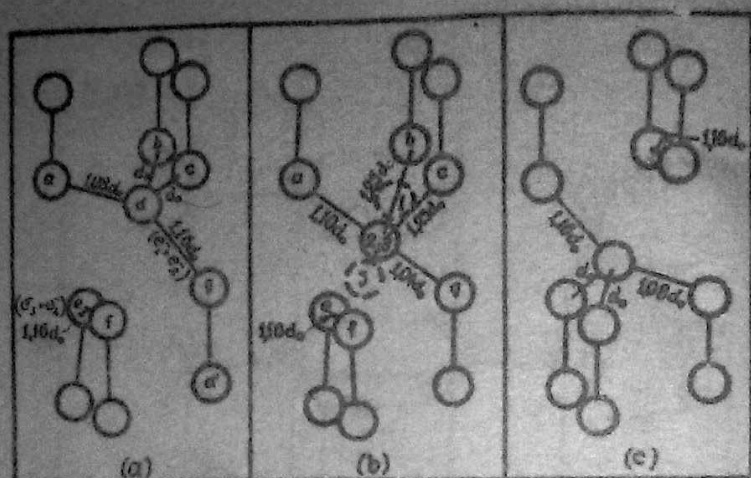


Рис. 5а

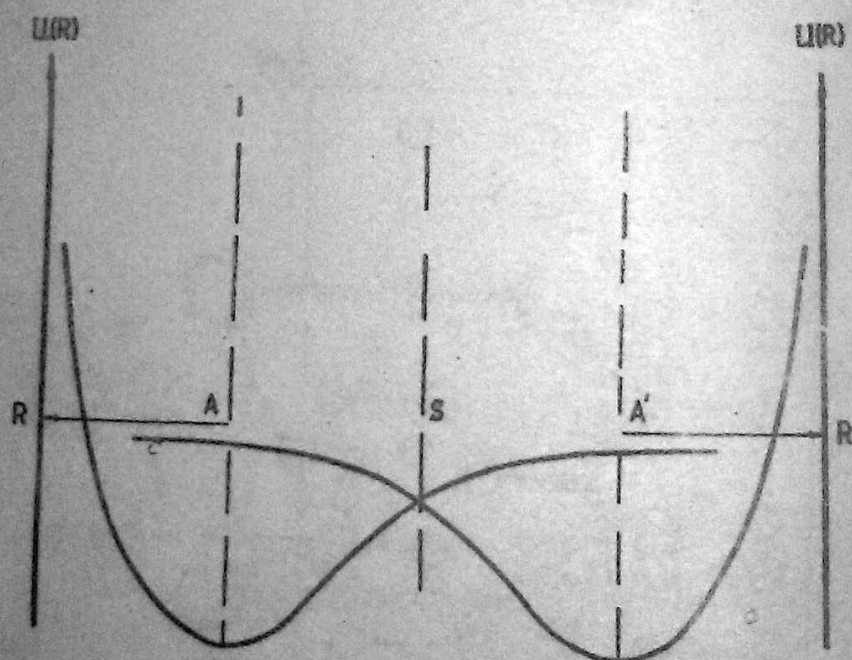


Рис. 5в



Схема I

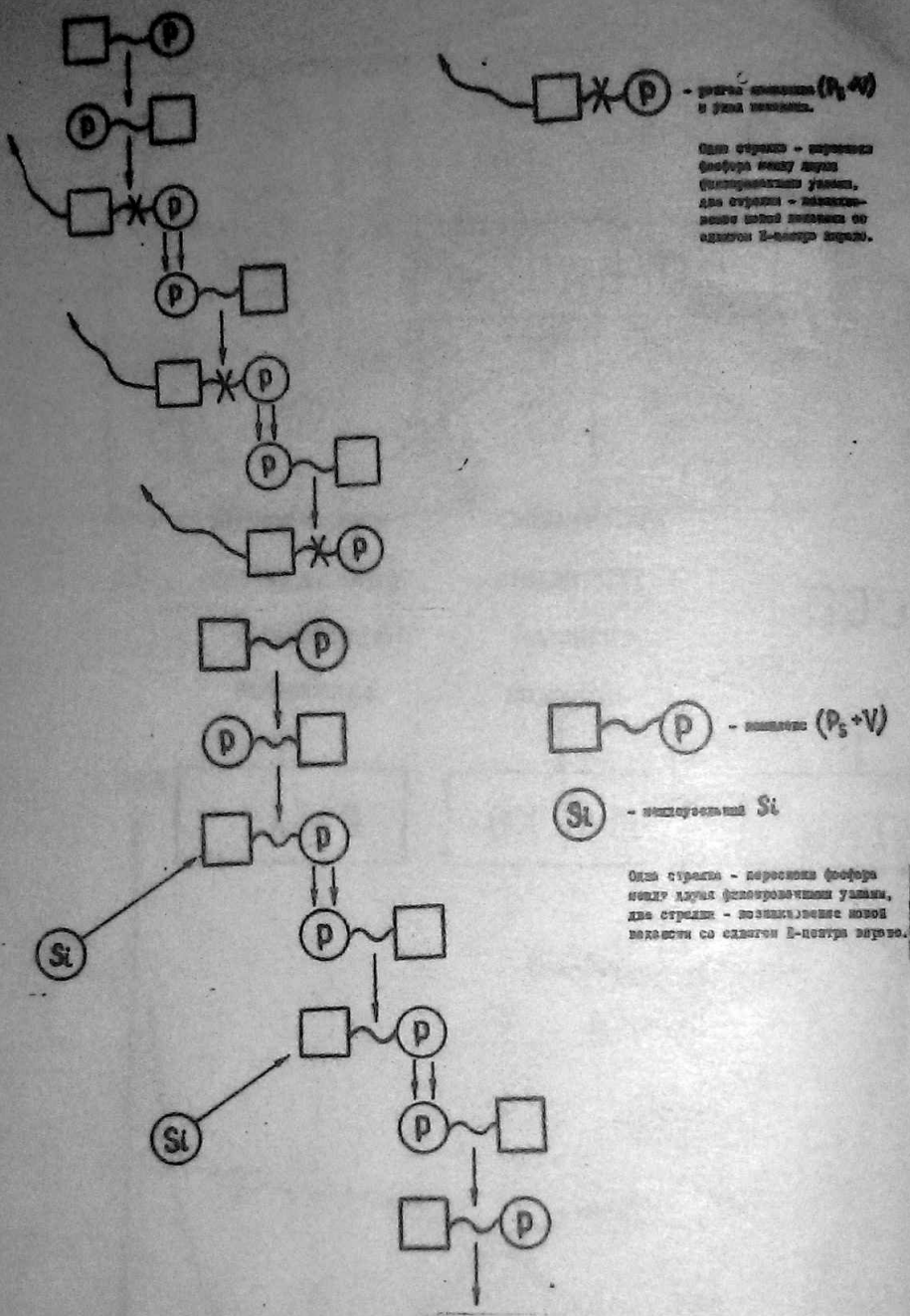


Схема Ia

Схема 3.

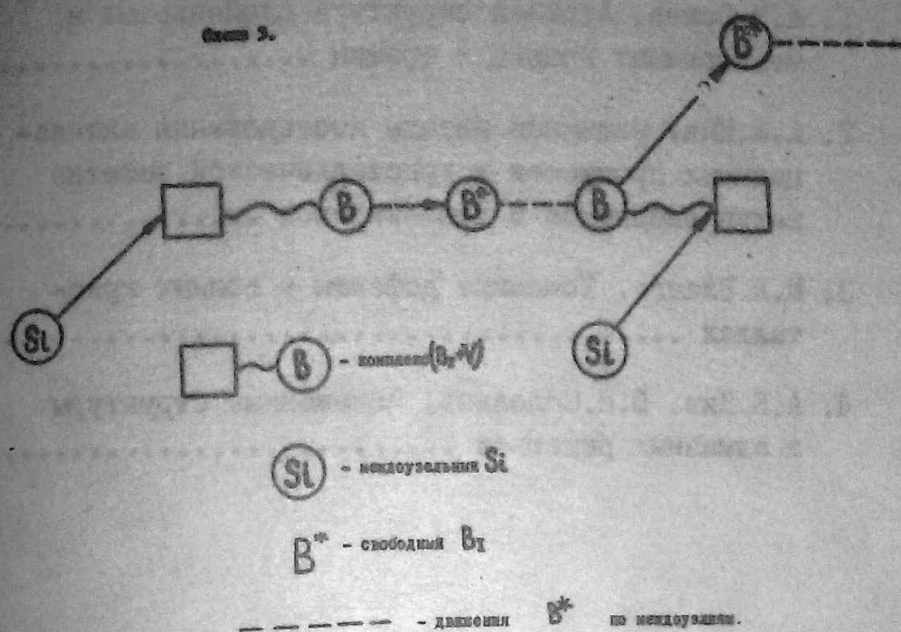


Схема 2

СОДЕРЖАНИЕ

1. А.Н.Орлов. Атомная структура двойниковых и межзеренных границ и трещин I
2. А.Е.Кив. Машинные методы исследования активационных процессов в кристаллической решетке полупроводников и диэлектриков 35
3. М.А.Эланго. Точечные дефекты в ионных кристаллах 4I
4. А.Е.Кив, В.Н.Соловьев, Искрженные структуры в алмазных решетках 59

БТ 823I7 Ротопринт института Механобрчермета
Заказ 77I Тираж I000 экз. Объем 4 л.л.
Подписано к печати 02.II. I978г.

Цена 50 коп.