

ФЛУКТУАЦИИ ЛОКАЛЬНЫХ АТОМНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ В АМОРФНОМ КРЕМНИИ

Соловьев В. Н., Хрисанов В. А.

Впервые произведено исследование флуктуаций локальных атомных потенциалов в некристаллическом веществе. Основу исследования составляет моделирование случайной структуры аморфного кремния на ЭВМ. Моделирование осуществлялось методом молекулярной динамики. В ансамбле $5 \cdot 10^3$ построенных локальных конфигураций рассчитаны параметры атомных потенциалов. Показано, что значительные флуктуации этих параметров обеспечиваются типичными флуктуациями микроскопической структуры. В частности, имеет место широкое распределение констант упругости и кубического ангармонизма для отдельных атомов. Продемонстрировано существование мягких локальных атомных потенциалов, которые являются эффективно одномодовыми. Даны эмпирические формулы, описывающие вероятностные распределения случайных параметров мягких потенциалов. Исследована зависимость этих параметров от дилатации.

1. *Введение.* Специфика многих свойств аморфных систем (АС) определяется структурой их локальных атомных потенциалов (ЛАП). Известный пример такого рода представляют свойства, обусловленные существованием двухъямных потенциалов и возникающих в таких потенциалах двухуровневых систем [1-4]. Высказывались соображения о том, что необычная структура атомных потенциалов обуславливает также термодинамические свойства АС при не слишком низких температурах $T \leq 100$ К, особенности комбинационного рассеяния света и неупругого рассеяния нейтронов [5, 6]. Сильный поляронный эффект, предполагаемый для стеклообразных полупроводников [7], может быть обусловлен спецификой атомных потенциалов, приводящей к локальному смягчению решетки [8].

Хотя приведенные примеры достаточно известны, вопрос о специфике атомных потенциалов в АС до настоящего времени практически не исследовался. Требуемое исследование не удается осуществить аналитически, так что моделирование на ЭВМ представляется здесь единственно приемлемым методом. К настоящему времени осуществлено уже немало расчетов неупорядоченных атомных структур на ЭВМ, однако нам не известны попытки получения в этих расчетах информации о свойствах ЛАП. Отчасти это может объясняться недостаточно конкретной постановкой вопроса, оставляющей неясным, какие именно особенности ЛАП в АС подлежат выяснению.

В недавних работах [4-6, 8-10] была сформулирована точка зрения, согласно которой в АС исключительно важную роль играют флуктуации параметров ЛАП. Некоторым из этих флуктуаций отвечают аномально малые локальные квазиупругие константы (КК) $k \ll k_0$, где k_0 — характерное среднее значение, близкое к обычным значениям k в кристаллах. Мягкие (с $k \ll k_0$) атомные потенциалы являются существенно ангармоническими и при соответствующих соотношениях между параметрами могут быть одноямыми или двухъямыми. Важная роль мягких потенциалов обусловлена, во-первых, спецификой спектра их низкоэнергетических возбуждений и, во-вторых, аномально высокой обобщенной восприимчивостью, которая проявляется в сильном взаимодействии с фононами и электронами. Концепция мягких атомных потенциалов продемонстрировала ряд важных следствий [4-6, 8-10], к которым могут приводить флуктуации ЛАП.

Исследование флуктуаций параметров ЛАП в аморфном веществе является основной целью настоящей работы. Это исследование осуществлено на основе численного моделирования структуры аморфного кремния. Результаты нашего исследования должны быть в значительной мере применимы и к α -Ge, свойства которого очень близки к свойствам α -Si.

2. Моделирование ЛАП в α -Si. Мы исходили из того, что основной интерес представляет локальное смягчение КК, вызванное флуктуациями микроскопических структурных параметров. Этим определялось основное направление моделирования, состоящее в поиске мягких локальных мод атомного движения. Мы строили статистические распределения параметров η , t в разложении случайных ЛАП

$$V(x) = \varepsilon [\eta (xa)^2 + t(xa)^3 + (xa)^4], \quad (1)$$

где в каждой реализации x — наиболее мягкая из мод движения рассматриваемой атомной частицы, a — характерная атомная длина (см. далее).

Одним из центральных вопросов машинных расчетов является выбор потенциала межатомного взаимодействия.

Для ковалентных кристаллов парные потенциалы не применимы вследствие неустойчивости равновесной алмазной решетки без учета трехчастичных взаимодействий. Поэтому широкое распространение получили потенциалы Киттинга [11], Стиллинджера—Вебера [12] и др., позволяющие представить полную потенциальную энергию системы в виде

$$E = \sum_{l,i} E_{li} + \sum_{l,i,i'} E_{l,i,i'}. \quad (2)$$

Первая сумма в (2) описывает аддитивный вклад парных взаимодействий между ближайшими атомами (l, i) и выражается в удобной аналитической форме, например в виде потенциала Ленарда—Джонса [12]. Вторая сумма учитывает нецентральную часть потенциала взаимодействия и, как правило, содержит функцию изменения равновесного ковалентного угла между связями (l, i), (i, i').

В настоящей работе потенциальная энергия системы записана в форме Морзе—Киттинга

$$E = \sum_{l,i} D [1 - \exp(-\alpha(r_{li} - r_0))] + \frac{3}{8} \frac{\beta}{r_0^2} \sum_{l,i,i'} \left(r_{li} r_{ii'} + \frac{1}{3} r_0^2 \right)^2. \quad (3)$$

Здесь параметры $D=1.83$ эВ, $\alpha=1.56 \text{ \AA}^{-1}$ [13], $\beta=0.097 \cdot 10^{-3} \text{ дин/\AA}$, $r_0=2.34 \text{ \AA}$ [11].

Рассмотрение ЛАП производилось для ансамбля равновероятных случайных конфигураций квазимолекул α -Si. Мы выбирали элементарные квази-молекулы, каждая из которых содержала пять атомов. Эти конфигурации моделировались на ЭВМ.

Квази-молекулы аморфного кремния получались в результате перестройки кластеров кристаллического кремния по следующему алгоритму. Четырём атомам первой координационной сферы кристаллического кремния задавались случайные смещения Δr в интервале $|\Delta r| \leq 0.1r_0$, и координаты их фиксировались. Затем проводилась релаксация системы путем минимизации ее полной энергии при смещениях внутреннего атома. Этот шаг осуществлялся методом молекулярной динамики (ММД) [14, 15].

Полученная конфигурация засчитывалась в ансамбль возможных реализаций случайной структуры аморфного кремния, если имело место сохранение ближнего порядка, а именно средние расстояния до первых и вторых соседей сохранялись, флуктуации равновесных расстояний не превышали 1—2%, изменения углов между связями не превышали $\pm 10^\circ$. Эти требования соответствуют известным экспериментальным данным о структуре аморфных тетраэдрических полупроводников [7]. В противном случае конфигурация отбрасывалась и генерировалась новая. Таким образом, отбирались только типичные, не слишком маловероятные конфигурации. В целях контроля для отобранных

конфигураций мы строили гистограммы радиальной функции распределения атомов, которая определялась прямым измерением межатомных расстояний, отсчитываемых от центрального атома. Полученные гистограммы оказались очень близки к гистограммам, построенным с помощью других моделей в работах [16]; последние, как принято считать [7], дают хорошее согласие с экспериментом.

Использование ММД в процессе моделирования следует традиционной схеме [14, 15] для сформулированных выше жестких граничных условий. Численно решались уравнения движения внутреннего подвижного атома, взаимодействующего с закрепленными внешними атомами посредством потенциалов (3). При старте от выбранной конфигурации через равные промежутки времени $\Delta\tau$, в течение которых происходила свободная эволюция системы, все компоненты скоростей подвижных атомов полагались равными нулю. В этом состояла искусственная диссипация энергии [14, 15]: система продолжала движение уже с меньшей энергией. Величина $\Delta\tau = 5 \cdot 10^{-15}$ с выбиралась так, чтобы численный результат был близок к точному решению дифференциальных уравнений [14]. Процесс вычислений заканчивался при отыскании равновесной конфигурации, полная энергия которой не изменялась при дальнейших итерациях в пределах 0.01 эВ. Последняя величина не превышает флуктуации энергии за счет нулевых колебаний.

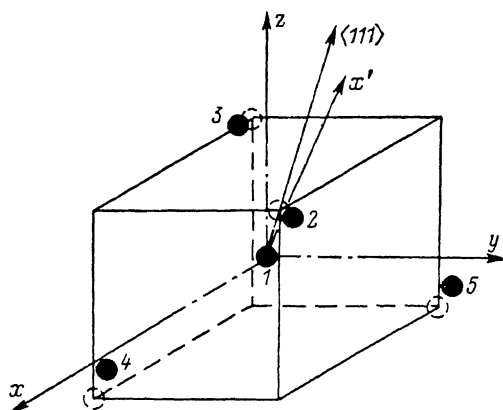


Рис. 1. Элементарная квазимолекула в α -Si. Атомы первой координационной сферы случайно смещены из вершин куба, в которых они находились бы в кристалле. Показано кристаллографическое направление $\langle 111 \rangle$.

В одной из отобранных квазимолекул α -Si проводился численный расчет КК путем вычисления матрицы вторых производных

$$A = [\partial^2 E / \partial x_i \partial x_j], \quad i, j = 1, 2, 3. \quad (4)$$

Матрица (4) диагонализировалась для определения мягкой моды: среди ее собственных значений выбиралось наименьшее. Соответствующее направление x' мягкой моды, близкое к направлению $\langle 111 \rangle$ (рис. 1), фиксировалось. В дальнейшем вдоль этого направления вычислялись параметры h' , η' , t' разложения

$$V(x') = \delta [h'(x'a) + \eta'(x'a)^2 + t'(x'a)^3 + (xx')^4] \quad (5)$$

для всех отобранных конфигураций. После этого η' , t' разложения (1) определялись для каждой конфигурации из соотношений

$$\begin{aligned} \eta - 3/8 t^2 &= \eta' - 3/8 t'^2, \\ 1/2 t (\eta - 1/4 t^2) &= 1/2 t' (\eta' - 1/4 t'^2) - h'. \end{aligned} \quad (6)$$

Это определение однозначно при $\eta' > 0$, возникавших в процессе моделирования.

Было рассмотрено $n = 5 \cdot 10^3$ конфигураций, для которых определены значения параметров η и t в (1). На рис. 2 приведены соответствующие гистограммы.

Моделировалась также ситуация, качественно соответствующая всестороннему растяжению или сжатию α -Si. Для этого в каждом из затравочных кластеров кристаллического кремния крайние атомы получали одинаковые радиальные смещения, меняющие относительный объем квазимолекулы на величину дилатации u . Для полученного ансамбля сжатых или растянутых кластеров совершалась описанная выше процедура и строились гистограммы, подобные

изображенной на рис. 2. Эти гистограммы мы здесь не приводим; результаты их исследования отмечены далее.

3. *Обсуждение результатов.* Основные выводы из результатов проведенного моделирования состоят в следующем. В аморфном кремнии при сохранении ближнего порядка имеют место значительные флуктуации параметров ЛАП. Их существование обеспечивается типичными, относительно малыми флуктуациями структурных параметров. Флуктуации ЛАП возрастают с увеличением избыточного свободного объема. Основными флуктуирующими параметрами ЛАП являются коэффициенты при кубическом и квадратичном членах их разложения вблизи минимумов. Одновременные значительные флуктуации этих коэффициентов по одной моде гораздо более вероятны, чем одновременные и столь же значительные флуктуации коэффициентов при квадратичных членах по двум модам движения атомной частицы.

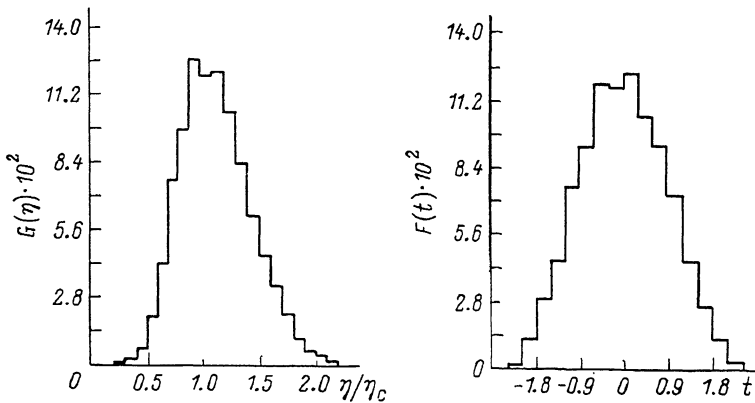


Рис. 2. Гистограммы функций распределения величин η и t .

$|\Delta r| \leq 0.1 r_0$, где r_0 — значение параметра η в идеальном кристалле: $r_0 = 2.592$.

Эти выводы позволяют, в частности, заключить, что в рассматриваемой АС существуют мягкие атомные потенциалы для одиночных атомов, которые являются эффективно одномодовыми. Статистические свойства мягких ЛАП определяются в основном флуктуациями коэффициентов при квадратичном и кубическом членах разложения по мягкой моде. Используя статистические распределения параметров η и t , мы попытались описать соответствующие сглаженные непрерывные распределения $G(\eta)$ и $F(t)$.

Для этого были использованы выражения

$$G(\eta) = N |\eta| \exp \left[-\frac{(\eta - b_\eta)^2}{2d_\eta^2} \right], \quad F(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_t} \exp \left(-\frac{t^2}{2\sigma_t^2} \right), \quad (7)$$

где параметры b_η и d_η распределения $G(\eta)$ связаны со средним $\bar{\eta}$ и средним квадратическим отклонением σ_η соотношениями

$$b_\eta = \bar{\eta} (1 - \sigma_\eta^2 / \bar{\eta}^2), \quad d_\eta = \sigma_\eta \sqrt{1 + \sigma_\eta^2 / (\bar{\eta}^2 - 2\sigma_\eta^2)},$$

а нормировочный множитель

$$N = \{2d_\eta^2 [\exp(-b_\eta^2 / 2d_\eta^2) + \sqrt{2\pi} (b_\eta / d_\eta) \Phi(b_\eta / d_\eta)]\}^{-1}.$$

Наличие множителя $|\eta|$ в предэкспоненте (Φ — функция Лапласа) $G(\eta)$ согласуется с результатами недавней работы [17].

Влияние дилатации на параметры распределений (7) мы описывали посредством выражений

$$b_\eta = b_\eta^{(0)} + b_\eta^{(1)}u, \quad d_\eta = d_\eta^{(0)} + d_\eta^{(1)}u, \quad \sigma_t = \sigma_t^{(0)} + \sigma_t^{(1)}u,$$

$n \cdot 10^{-3}$	u	$\frac{ \Delta r }{\sigma_0}$	$\bar{\eta}$	σ_{η}	b_{η}	d_{η}	$b_{\eta}^{(1)}$	$d_{\eta}^{(1)}$	$l \cdot 10^3$	σ_l	$\sigma_l^{(1)}$	$N \cdot 10^2$
5	0.00	0.1	2.916	0.842	2.673	0.884	—	—	—5	0.934	—	16.9
5	0.05	0.1	2.579	0.772	2.348	0.814	—6.5	—1.4	0	0.904	—0.6	20.9
5	0.10	0.1	2.343	0.710	2.128	0.749	—5.5	—1.4	—6	0.898	—0.4	25.0

в которых величины $b_{\eta}^{(1)}$, $d_{\eta}^{(1)}$ и $\sigma_l^{(1)}$ определялись на основе результатов моделирования. Численные значения параметров распределений приведены в таблице.

Вопрос о том, к каким физическим следствиям приводит существование локальных атомных потенциалов в α -Si, остается пока открытым. В качестве примера отметим, что полученные результаты приводят к выводу о возможности сильного рэлеевского рассеяния фононов на микроскопических флуктуациях КК. Обратную длину свободного пробега l фононов частоты ω , ограниченную таким рассеянием, можно оценить как [18]

$$l^{-1} \sim r_0^{-1} z_{\eta}^2 (\omega/\omega_D)^4,$$

где ω_D — характерная дебаевская частота. Эта оценка качественно согласуется с выводами экспериментальной работы [19] о вкладе рэлеевского рассеяния в теплопроводность α -Ge при $T \geq 10$ К.

Еще одним следствием мягкости атомных потенциалов является упоминавшееся в разделе 1 усиление поляронного эффекта для локализованных электронных состояний. Установленное здесь существование мягких атомных потенциалов приводит к предсказанию гораздо большей роли поляронного эффекта в аморфных Si, Ge, чем в соответствующих кристаллах. Однозначного сопоставления с экспериментальными данными на этот счет пока произвести не удалось.

4. *Заключение.* Основной результат работы состоит в том, что при типичных относительно малых флуктуациях структурных параметров в АС реализуются значительные флуктуации параметров ЛАП. Среди них существует конечная концентрация потенциалов, мягких по одной из локальных мод, с $k \ll k_0$.

Полученные результаты качественно соответствуют эвристическим утверждениям концепции [4-6, 8-10], согласно которой аномалии атомно-динамических свойств АС обусловлены наличием случайных мягких потенциалов. Следует, однако, подчеркнуть, что эта концепция была сформулирована применительно к стеклообразным веществам, обладающим низкокоординированной лабильной структурой (α -SiO₂, α -Se и т. д.). Существование мягких атомных потенциалов в стеклах даже противопоставлялось предполагаемому их отсутствию в высококоординированных «жестких» структурах типа α -Si. В связи с этим обнаруженное нами существование мягких атомных потенциалов в α -Si представляется несколько неожиданным.

Мы благодарим Ю. М. Гальперина, В. Л. Гуревича, В. Г. Карпова, Д. А. Паршина, Б. И. Шкловского за полезные обсуждения результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Anderson P. W., Halperin B. I., Varma C. M. — Phil. Mag., 1972, v. 25, N 1, p. 1—9.
- [2] Phillips W. A. — J. Low Temp. Phys., 1972, v. 7, N 2, p. 351—357.
- [3] Amorphous Solids. Low Temperature Properties / Ed. by W. A. Phillips. Berlin—Heidelberg, 1981. 165 p.
- [4] Гальперин Ю. М., Гуревич В. Л., Паршин Д. А. — Письма ЖЭТФ, 1984, т. 40, в. 7, с. 283—286.
- [5] Карпов В. Г., Паршин Д. А. — Письма ЖЭТФ, 1983, т. 38, в. 11, с. 536—539; ЖЭТФ, 1985, т. 88, в. 6, с. 2212—2227.
- [6] Buchenau U. et al. — Phys. Rev. B, 1986, v. 34, N 8, p. 5665—5668.
- [7] Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических полупроводниках. М., 1982. 662 с.
- [8] Клингер М. И., Карпов В. Г. — ЖЭТФ, 1982, т. 82, в. 2, с. 1687—1703.
- [9] Карпов В. Г., Клингер М. И., Игнатъев Ф. Н. — ЖЭТФ, 1983, т. 84, в. 2, с. 761—775.

- [10] Кривоглаз М. А. — ЖЭТФ, 1985, т. 85, в. 6, с. 2171—2184.
 [11] Keating N. P. — Phys. Rev., 1966, v. 145, N 5, p. 637—645.
 [12] Stillinger F. H., Weber T. A. — Phys. Rev. B, 1985, v. 31, N 8, p. 5262—5265.
 [13] Swalin R. A. — J. Phys. Chem. Sol., 1961, v. 18, N 2, p. 290—301.
 [14] Beeler J. R. — Adv. Mater. Res., 1970, v. 4, N 6, p. 295—343.
 [15] Дефекты в кристаллах и их моделирование на ЭВМ / Под ред. Ю. А. Осипьяна. Л., 1980. 214 с.
 [16] Polk D. E. — J. Non-Cryst. Sol., 1971, v. 5, N 3, p. 365—374; Polk D. E., Boudreaux D. S. — Phys. Rev. Lett., 1973, v. 31, N 9, p. 92—96.
 [17] Ильин В. Л., Карпов В. Г., Паршин Д. А. — ЖЭТФ, 1987, т. 91, в. 1, с. 291—296.
 [18] Гуревич В. Л. Кинетика фононных систем. М., 1980. 400 с.
 [19] Graebner J. E., Allen L. C. — Phys. Rev. B, 1984, v. 31, N 10, p. 5626—5633.

Криворожский государственный
педагогический институт

Получена 15.07.1987
Принята к печати 9.10.1987

Микроэлектроника: учебн. пособие для втузов / Под ред. Л. А. Коледова. Кн. 2. Казеннов Г. П., Кремлев В. Я. Полупроводниковые интегральные микросхемы. М.: Высшая школа, 1987. 144 с.

В данной книге, значительное место в которой отведено схемотехническим вопросам, с точки зрения физики и техники полупроводников интерес представляет глава, посвященная физической структуре интегральных микросхем (ИМС). Даны общие сведения, относящиеся к ИМС, а также классификация полупроводниковых ИМС. Освещены разновидности физической структуры элементов ИМС; обсуждаются проблемы изоляции отдельных элементов как диэлектриком, так и обратным смещенным $p-n$ -переходом, а также конкретные технологические методы. Описаны функционально-интегрированные элементы БИС, в том числе элементы с совмещенными активными и пассивными компонентами и элементы с инжекционным питанием. Рассмотрены тенденции развития физической структуры ИМС.

Микроэлектроника: учебн. пособие для втузов / Под ред. Л. А. Коледова. Кн. 4. Коледов Л. А., Ильина Э. М. Гибридные интегральные микросхемы. М.: Высшая школа, 1987. 95 с.

В книге изложены различные вопросы, связанные с созданием и применением гибридных интегральных микросхем (ГИС). Описаны элементы и компоненты ГИС, в том числе подложки, пленочные резисторы, подгоняемые резисторы, пленочные конденсаторы, подгоняемые конденсаторы, пленочные индуктивные элементы. Изложена технология производства ГИС; рассмотрены масочный метод, метод фотолитографии и комбинированный метод. Освещены технологические маршруты производства толстопленочных ГИС. Обсуждается нанесение тонких пленок в вакууме, метод термовакуумного напыления и метод ионного распыления, а также нанесение толстых пленок. Значительное место отведено схемотехническим вопросам.