

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.

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	ЕЩЕ О НЕКОТОРЫХ ПРИМЕНЕНИЯХ ПАКХО	
§ 1	Вакансионный перескок	84
§ 2	Эффект кузнечика в алмазной решётке	86

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- ПР - потенциальный рельеф
- ПЭМ - полужемпирические 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 эффектов и расширение горизонта, дающее интерпретацию непонятных экспериментов, убеждает в целесообразности проделанной работы.

§ 1 О разных приближениях в связи с характером задач

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

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

Основным и наиболее последовательным в группе неэмпирических методов является метод ССП, примененный Рутаном к расчету молекул в варианте МО ЛКАО [8]. Схема Рутана для своей реализации требует большого объема вычислений. Число интегралов, учитывающих электрон-электронные взаимодействия, возрастает примерно, как n^4 (n - размерность базиса). Есть, однако, разные пути достижения необходимой точности расчета при разумном объеме 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 эмпирические 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 возбужденного состояний кристаллов типа алмаза и сфалерита.

Широкое применение для расчётов дефектов получил метод псевдопотенциала [II2a]. Основные состояния Ψ_j , близкие к атомным, удовлетворяют уравнению

$$\hat{H}\Psi_j = E_j\Psi_j \quad (I.I.1)$$

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

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

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 Φ_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 орбиталам 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, ПШВ и др. [18].

Для упрощения полной схемы Рутана применяют различные приближения, среди которых наибольшее распространение получил расширенный метод Хюккеля (РМХ) [19а]. 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 [19в]. Анализ показывает, что I_i имеют смысл энергии ионизации

валентных состояний, зависящих от полного заряда и конфигурации электронов атома в соединении [20]. Некорректна: является также постулирование пропорциональности величин N_{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-решеточных 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 межъядерного 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 δ от истинного значения, можно "проскочить" ряд точек R_1, R_2, \dots , пользуясь значениями $\alpha = \bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \dots$. Когда набегают 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 ЭС2. 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. $t=0 \quad x_i, v_i, F_i - x_i(\tau), v_i(\tau)$

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

3. $x_i(2\tau), v(2\tau)$

$$\begin{array}{l} \downarrow \\ \Gamma K - \Psi^{(2)} - \Delta U - F_i(2\tau) \end{array}$$

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 координационные 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

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

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 координационных 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 $R_0 = 2,2 \overset{\circ}{\text{A}}$, угол между связями $\beta = 109^\circ$ (экспериментальные значения: $R_0 = 2,34 \overset{\circ}{\text{A}}$, $\beta = 109^\circ 28'$). 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).

Г Л А В А П

ПОТЕНЦИАЛЬНЫЙ РЕЛЬЕФ В Si .

§ I Расчёты конкретных вариантов ПР

На основе ПАКХО 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 ПАКХО) до точки T', а далее кривая проведена с учётом имеющихся экспериментальных данных по локализации и миграции бора в Si). Штрихпунктирная линия соответствует возвращению смещенного 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.

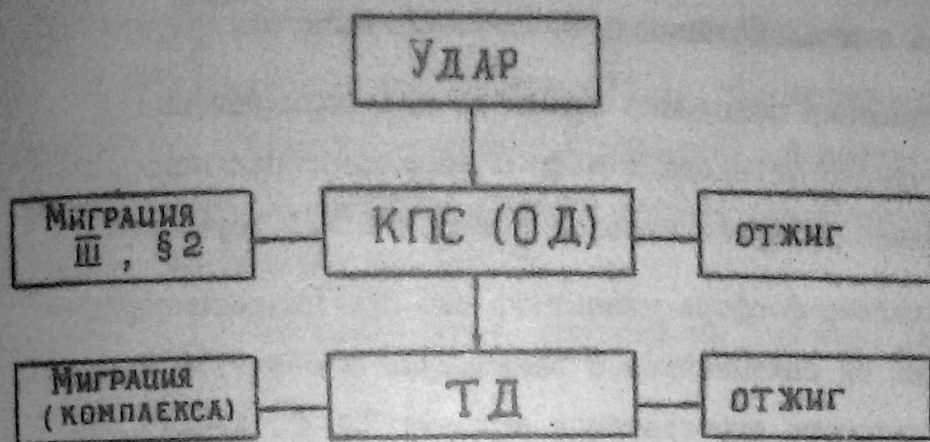
Моделирование конфигурации $(B_I + V)$ (рис. 5) показывает, что она переходит в $(B_S + V)$ с образованием свободной вакансии. Смещение атома бора в положение T_I (рис. 3) создаёт устойчивую конфигурацию междоузельного бора (B_I) , генетически связанного с оставшейся вакансией $(B_I + V)$. Если происходит регибридизация деформированных связей в $(B_I + V)$, образуется комплекс $(B_I + V)_R$. Из рис. 3 видно, что положение T_I достигается атомом B при невысоких температурах. При повышении температуры конфигурация $(B_I + V)_R$ периодически отжигается и вновь восстанавливается. Таким образом, атом B "мигает" из узла в T_I с повторяющейся регибридизацией связей. Это "мигание" раскачивает близлежащий атом Si , выбивая его, в конечном счёте, в междоузлие. Атом B , 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_1 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 указывает на способность собственных междоузельных атомов Si ($I_{\text{ч}}$) 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 E-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 . 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 [26в], 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_i . Ясно, что в аморфных средах, характеризующихся широким распределением междоузлий по размерам, с большой вероятностью находятся междоузлия, параметры которых X_i 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 ИР 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~~^{одна} 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

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

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)	0,1	0,3	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

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

ΔX_s - смещение в седловую точку S .

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

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

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 КПС, 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. С.А.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. В.Р.Мессмер, Доклад на Международной конференции по дефектам в полупроводниках, Фрайбург, 1974
18. У.Харрисон, Псевдопотенциалы в теории металлов, М., "Мир", 1968
- 19а. R.Hoffmann, *J.Chem.Phys.*, 39, 1397 (1963)
- 19б. 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)
- 26а. Л.С.Смирнов, ФТТ, 3, 1669 (1960)
- 26б. Физические процессы в облученных полупроводниках, под.ред. Л.С.Смирнова, Новосибирск, "Наука", 1977
- 26с. 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 (1976)
- В.Е.McDonald, Т.К.McNab, *Phys.Rev.*, BI3, 39 (1976)
- М.Cherki, А.Н.Kalma, *Phys.Rev.*, BI, 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)

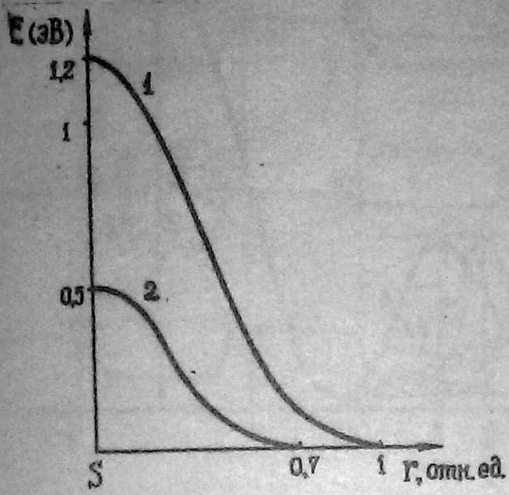


Рис. 1

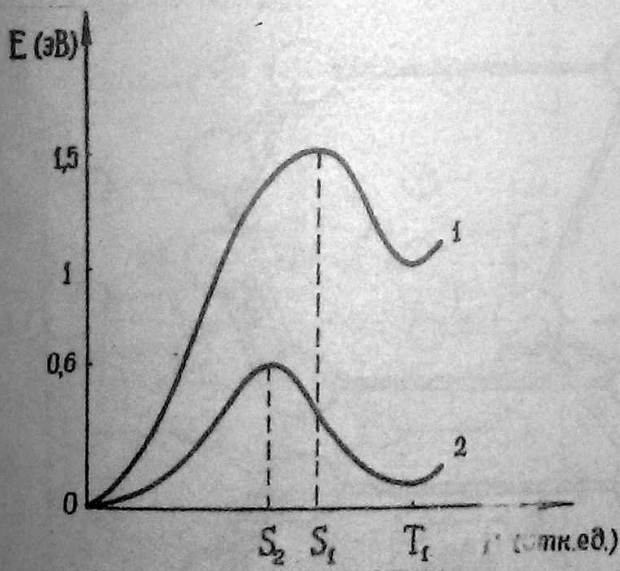


Рис. 2

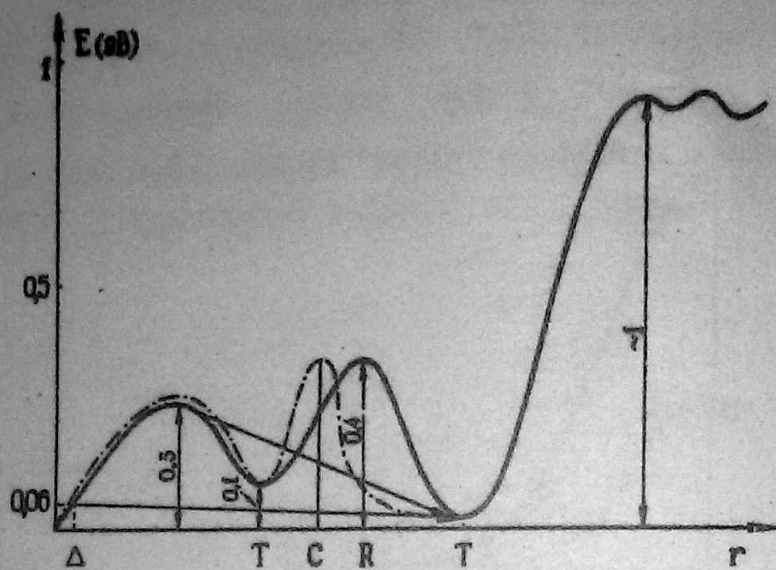


Рис. 3

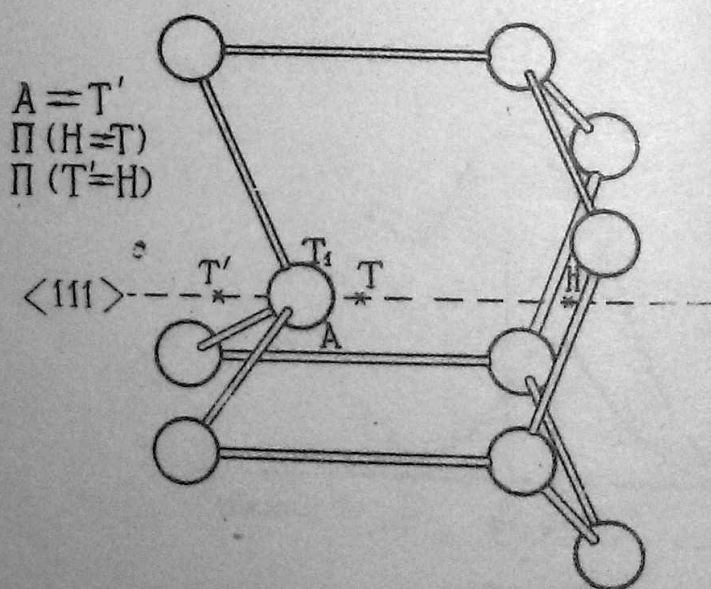


Рис. 4

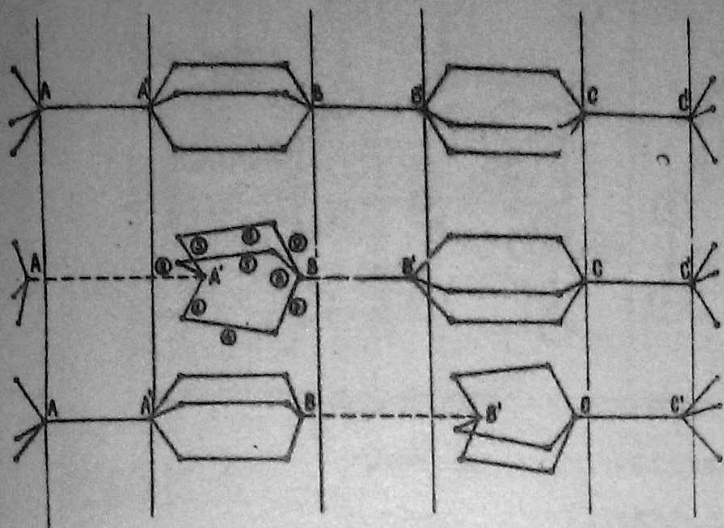


Рис. 4а

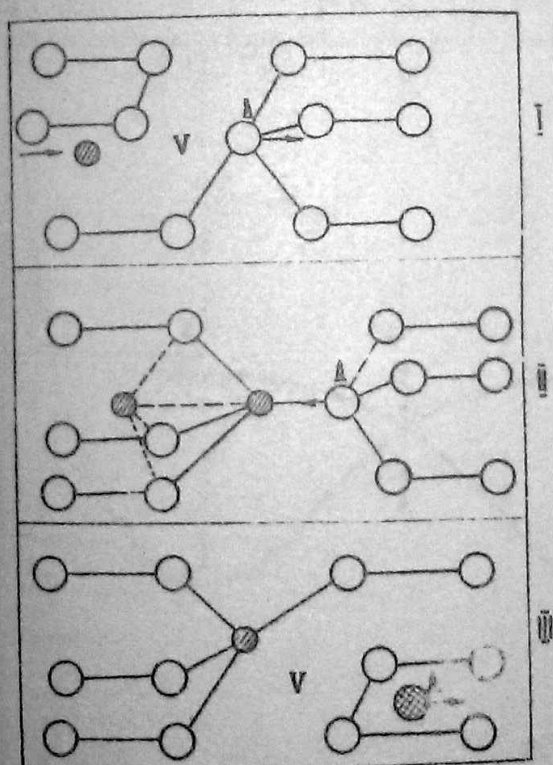


Рис. 5

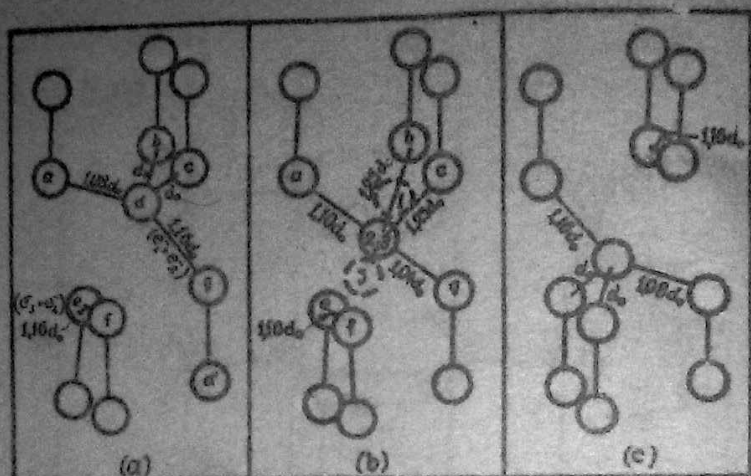


Рис. 5а

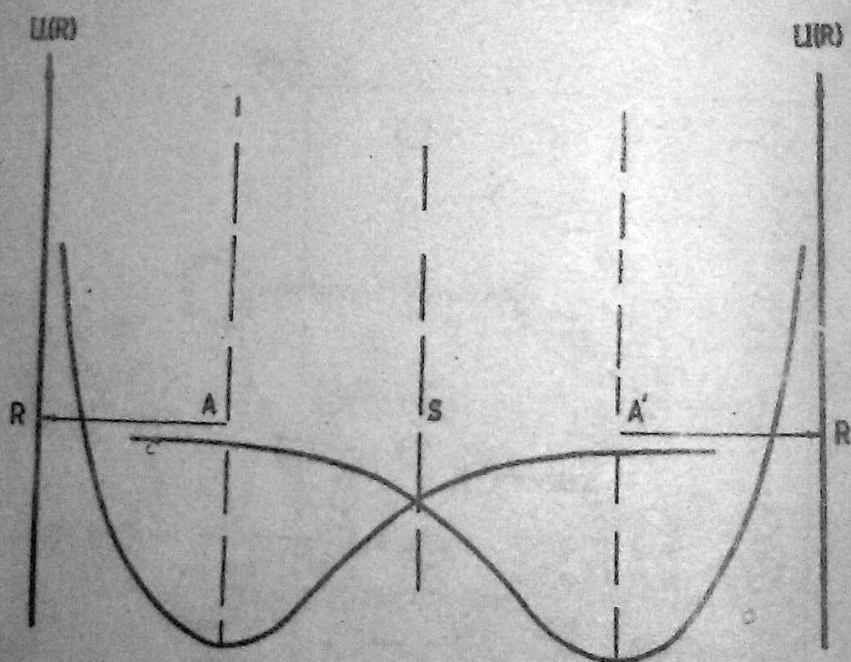


Рис. 5в



Схема I

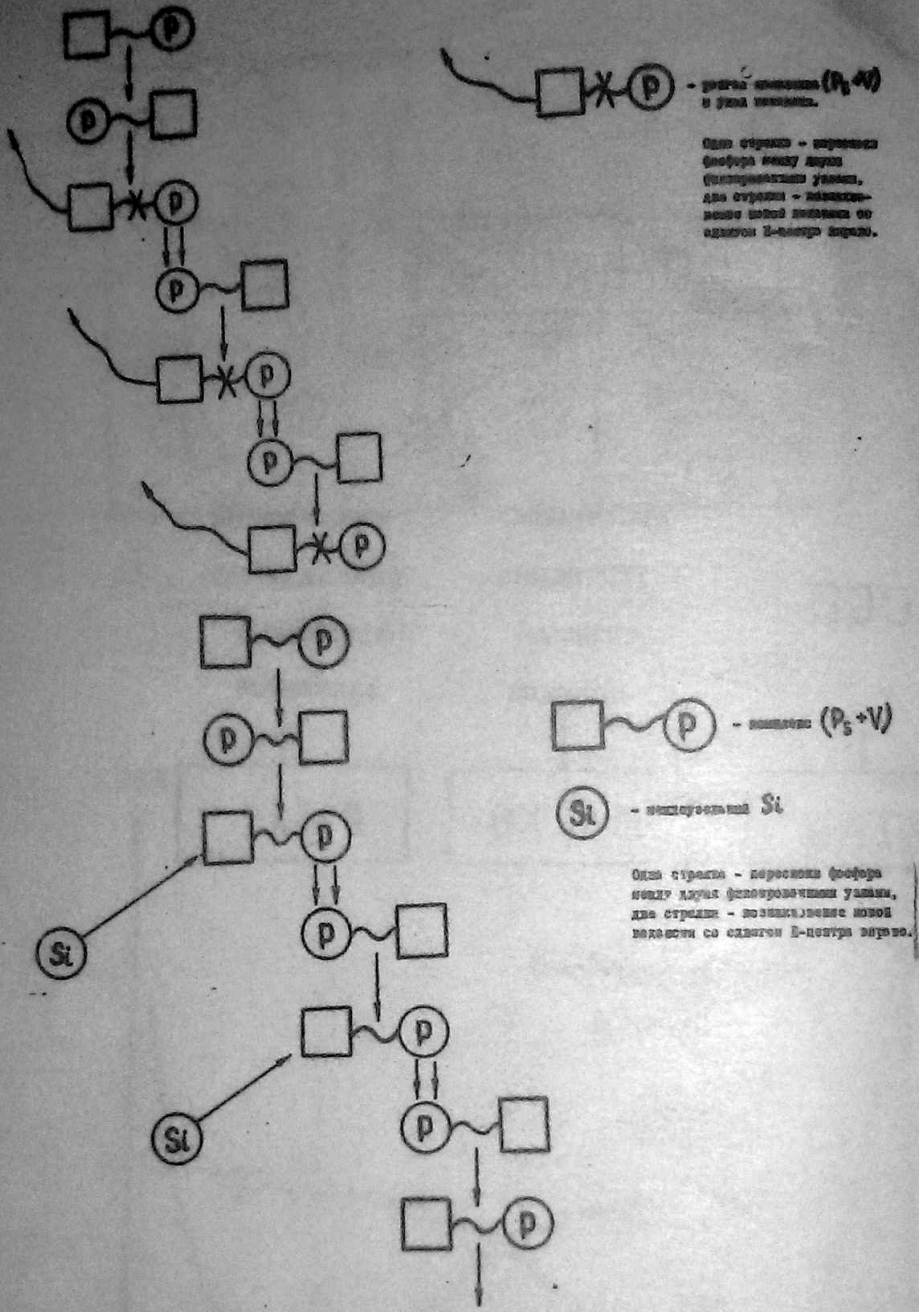


Схема Ia

Схема 1.

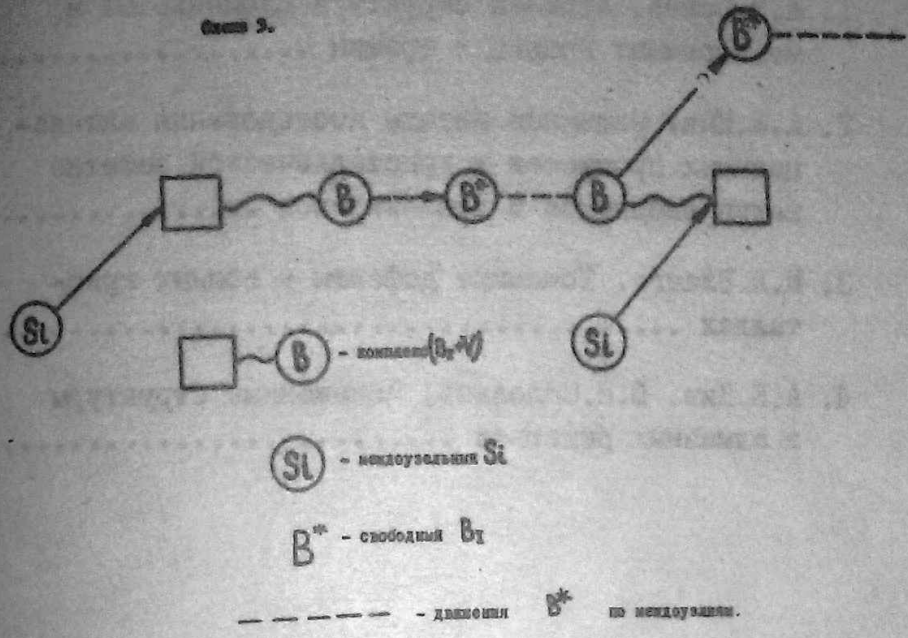


Схема 2

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 41
4. А.Е.Кив, В.Н.Соловьев, Искаженные структуры в алмазных решетках 59

БТ 82317 Ротопринт института Механообчермета
Заказ 771 Тираж 1000 экз. Объем 4 п.л.
Подписано к печати 02.II. 1978г.

Цена 50 коп.