

Диффузия в дислокационном Ge и модель „жидкого“ ядра дислокации

© Э.В. Доброхотов

Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603950 Нижний Новгород, Россия

E-mail: doev4@uic.nnov.ru

(Поступила в Редакцию 9 декабря 2004 г.
В окончательной редакции 2 мая 2005 г.)

Обсуждаются эпитаксиальные данные по диффузии изотопов Ge^{71} , Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} в дислокационном Ge с использованием модели „жидкого“ ядра и „ниточной“ модели диффузии вдоль дислокаций. Температурные зависимости диффузионной проницаемости вдоль дислокаций сшивались с соответствующими температурными зависимостями диффузии в расплаве, что позволяло определить абсолютные значения коэффициентов диффузии вдоль дислокаций и эффективный радиус ядра дислокаций. Термодинамические параметры жидкого состояния и параметры диффузии в расплаве привлекались для обсуждения экспериментальных результатов. Полученные результаты не противоречат кооперативному механизму и механизму релаксированных вакансий.

1. Введение

Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования диффузии вдоль дислокаций и малоугловых границ свидетельствуют о наличии в них ускоренного переноса. Ускорение диффузии вдоль дислокации чаще всего объясняют наличием вакансий, концентрация и подвижность которых значительно выше, чем в объеме [1,2]. Увеличение концентрации вакансий и их подвижности непосредственно связывают с нарушением кристаллической структуры в области вблизи дислокации [1–4].

Однако существующие математические модели диффузии вдоль дислокаций позволяют определить только диффузионную проницаемость $D'S$ [4], где D' — коэффициент диффузии вдоль дислокации, $S = \pi r_d^2$ — площадь ее сечения (r_d — эффективный диффузионный радиус дислокации). Поэтому многие рассуждения о механизмах диффузии вдоль дислокаций лишены серьезного обоснования. В свете изложенного выше становится понятной важность выбора такой физической модели, которая позволила бы однозначно определить коэффициент диффузии вдоль дислокации и ее эффективное сечение.

Нами было замечено, что по мере приближения к точке плавления в интервале температур 920–935°C начинается оплавление областей вблизи выхода дислокации на поверхность германия [2]. Можно предположить, что вблизи температуры плавления структура ядра дислокации близка к структуре расплава, что позволяет моделировать ядро дислокации „жидким“ состоянием.

2. Модель „жидкого“ ядра дислокации

Модель „жидкого“ ядра дислокации была успешно использована для описания конфигурации ядра, энергии границы раздела ядра и матрицы полей упругих напряжений в ядре и матрице [5].

В работе Ланге [6] было показано, что при экстраполяции к точке плавления коэффициенты диффузии по дислокационным границам и в расплаве совпадают с точностью до экспериментальной ошибки. В то же время существует разрыв в несколько порядков между экспериментальными данными по диффузии вдоль дислокации и в расплаве, с одной стороны, и результатами, полученными для диффузии в объеме, — с другой. Степень совпадения температурных зависимостей диффузии вдоль дислокаций и в жидком состоянии зависит от изменения координационного числа при переходе через точку плавления [2].

На основании всего отмеченного выше можно сделать заключение о близости структуры ядра дислокации к расплаву вблизи температуры плавления. Отсюда не следует, что ядро дислокации всюду аналогично жидкому состоянию. Модель „жидкого“ ядра дислокации является лишь аппроксимацией реальной структуры ядра дислокации.

Однако физическая модель „жидкого“ ядра дислокации предоставляет возможность рассматривать процессы, происходящие в дислокационных кристаллах, используя термодинамические потенциалы и параметры, а также диффузионные параметры, характерные для жидкого состояния.

Моделируя ядро дислокации „жидкой“ фазой, мы предположили равенство коэффициентов диффузии вдоль дислокации и в расплаве в точке плавления: $D' = D$ при $T = T_{\text{melt}}$ (T_{melt} — температура плавления, D_L — коэффициент диффузии в расплаве). Если предположить, что величина r_d постоянна, не зависит от температуры, то представляется возможным определить „абсолютные“ значения коэффициентов диффузии вдоль дислокаций, что не позволяет сделать ни одна из известных математических моделей.

Чтобы применить модель „жидкого“ ядра для анализа экспериментальных данных по диффузии в дислокационных кристаллах, необходимо получить исчерпывающие

сведения о диффузии в жидкой фазе. Такая работа была выполнена нами. Было проведено исследование диффузии Ge^{71} , Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} в Ge в интервале температур 950–1250°C [7,8].

Далее нами была предложена „ниточная“ модель, которая позволила учесть влияние дислокации на диффузию в объеме в широком интервале температур вплоть до точки плавления [9].

Задача сводится к решению системы дифференциальных уравнений

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D\Delta^2 C + Kf(z, t), \quad (1)$$

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C'}{\partial z^2} - \frac{1}{S} f(x, t), \quad (2)$$

где K — некоторая постоянная, S — сечение дислокации, D и D' — коэффициенты диффузии в объеме и вдоль дислокации соответственно, C' — концентрация примеси вдоль дислокации.

Уравнение (1) описывает диффузию вне дислокационной области, а выражение (2) — диффузию вдоль дислокаций.

Задача решается для граничных условий первого рода (постоянный источник на поверхности), которые наиболее часто реализуются в экспериментальной практике: в объеме

$$C(x, y, z, t) = C_0 \quad \text{для } z = 0, t > 0;$$

вдоль дислокации

$$\delta(x, y)C(x, y, z, t) = C'(z, t) \quad \text{для } z > 0, t = 0. \quad (3)$$

Если выполняется условие

$$S < \frac{(Dt)^{3/2}}{\sqrt{D't}}, \quad (4)$$

решение системы (1), (2) имеет вид

$$\bar{C} = C_0 \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + C_0 NS \frac{D'}{D} \frac{K\pi}{4} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right). \quad (5)$$

Введем следующие обозначения:

$$\begin{aligned} \Phi^*(z, t) &= \operatorname{erfc} \frac{z}{2\sqrt{Dt}}, \\ \Phi_2^*(z, t) &= \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right), \\ P &= N \frac{D'}{D} S \frac{K\pi}{4}. \end{aligned} \quad (6)$$

Тогда соотношение (5) принимает вид

$$C/C_0 = \Phi^*(z, t) + P\Phi_2^*(z, t). \quad (7)$$

Соотношение (7) использовалось для построения семейства стандартных зависимостей $\lg \frac{C}{C_0}$ от $\lg \frac{z}{2\sqrt{Dt}}$ при различных параметрах P .

Полученные кривые применялись для анализа экспериментальных данных по диффузии в пластически деформированный германий.

3. Обсуждение экспериментальных данных по диффузии в дислокационный германий с помощью модели „жидкого“ ядра и „ниточной“ модели

Образцы германия марки ГЭС-10 изгибались вокруг направления [112] по методике [9]. Плотность дислокаций, определяемая визуально на микроскопе МИМ-7, изменялась от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10^7 cm^{-3} .

Диффузия изотопов Ge^{71} , Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} в Ge исследовалась в широком интервале температур от 600 до 900°C, время отжига варьировалось от десяти до нескольких часов. Диффузионные отжиги проводились в запаянных кварцевых ампулах из навески, температура которой приблизительно соответствовала температуре отжига (была на 20–30°C ниже). Распределение примеси определялось послойным снятием в стандартных травителях и контролировалось на длиномере ИЗВ-2 и взвешиванием на микроаналитических весах.

Полученные экспериментальные кривые сравнивались с теоретическими стандартными кривыми по методу [9,10].

На рис. 1 приведены температурные зависимости самодиффузии в Ge^{71} и диффузии Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} вдоль дислокации в германии, сшитые с соответствующими температурными зависимостями диффузии в расплаве германия при $T = T_{\text{melt}}$. При построении кривых мы исходили из ранее высказанного предположения о близости структур ядра дислокации и расплава вблизи точки плавления и равенства коэффициентов диффузии в расплаве и вдоль дислокации, которые имеют аналити-

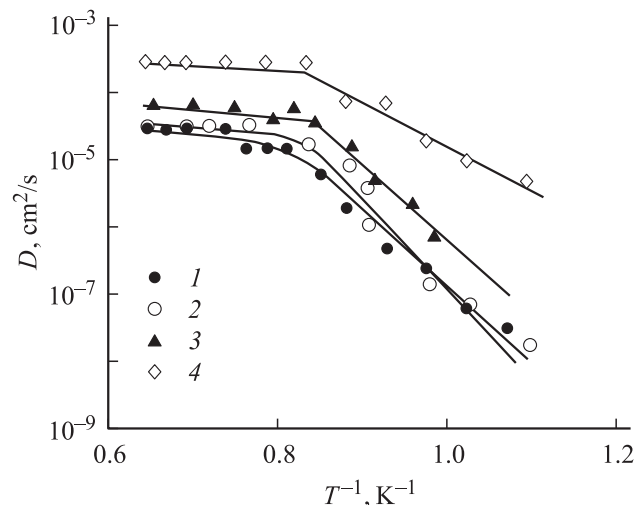


Рис. 1. Температурные зависимости диффузии Ge^{71} , Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} в расплаве германия и температурные зависимости диффузии тех же элементов вдоль дислокации в германии, рассчитанные с помощью модели „жидкого“ ядра. 1 — самодиффузия Ge^{71} , 2–4 — диффузия Sn^{113} , In^{114} , Sb^{124} в германии соответственно.

Сравнение расчетных и экспериментальных параметров диффузии вдоль дислокаций в германии

Диффундирующий элемент	$(Q_L)_{T_{\text{melt}}}$, eV	r_d , Å	ΔV , cm/g-at	E_b , eV	D'_0		$E_b + (Q_L)_{T_{\text{melt}}}$, eV	Q_d , eV
					Расчет	Эксперимент		
Ge ⁷¹	2.1	5	1.53	0.24	0.15	$5.0 \cdot 10^4$	2.34	2.3
Sn ¹¹³	2.1	25	2.6	0.042	0.15	$3.1 \cdot 10^5$	2.14	2.35
In ¹¹⁴	1.75	12	2.0	0.09	0.16	$1.2 \cdot 10^5$	1.8	2.1
Sb ¹²⁴	1.1	40	4.6	0.05	0.09	$4.0 \cdot 10^2$	1.15	1.28

ческий вид

$$D' = 5 \cdot 10^4 \exp\left(-\frac{2.3}{RT}\right) \quad (\text{Ge} \rightarrow \text{Ge}),$$

$$D' = 4 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{1.28}{RT}\right) \quad (\text{Sb} \rightarrow \text{Ge}),$$

$$D' = 3.1 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{2.35}{RT}\right) \quad (\text{Sn} \rightarrow \text{Ge}),$$

$$D' = 1.2 \cdot 10^5 \exp\left(-\frac{2.3}{RT}\right) \quad (\text{In} \rightarrow \text{Ge}).$$

Значения эффективных диффузионных радиусов дислокаций приведены в таблице.

Если справедлив вакансионный механизм диффузии вдоль дислокации, то предэкспоненциальный множитель D'_0 в уравнении диффузии можно записать в виде

$$D'_0 = \varepsilon g a^2 \nu_{\text{jump}} \exp\left(\frac{\Delta S}{kT}\right), \quad (8)$$

где ε и g — коррелирующий и геометрический факторы соответственно, a — параметр решетки, ν_{jump} — частота перескоков, примерно соответствующая частоте Дебая, ΔS — энтропийный член. На основании [11,12] изменение энтропии можно оценить с помощью соотношения

$$\Delta S = \lambda Q_d \frac{1}{\mu} \frac{\partial \mu}{\partial t}, \quad (9)$$

где λ — некоторая константа, близкая к единице, Q_d — энергия активации диффузии вдоль дислокации, μ — модуль сдвига. Предполагая справедливость вакансионного механизма диффузии, мы можем записать энергию активации диффузии вдоль дислокации в виде [1]

$$Q_d = E_b + E_d^m + E_d^v, \quad (10)$$

где первый член выражает энергию связи атома диффундирующей примеси (вакансии в случае самодиффузии) с дислокацией, второй — энергию миграции, третий — энергию образования вакансии. На основании модели „жидкого“ ядра дислокации можно предположить, что

$$E_d^m + E_d^v = (Q_L)_{T_{\text{melt}}}. \quad (11)$$

Энергия связи рассчитывалась исходя из предположения упругого взаимодействия атома примеси (вакансии) с

дислокацией с учетом размерного E_1 и модульного E_2 взаимодействий (остальные эффекты не учитывались). В случае краевой дислокации [4,13] имеем

$$E_1 = -\frac{1}{3\pi} \frac{1+\nu}{1-\nu} \mu b \Delta V \frac{1}{r_d}, \quad (12)$$

$$E_2 = -\frac{15\mu b^2}{8\pi(1-\nu)(\nu-5\nu)} \frac{V}{r_d}, \quad (13)$$

где ν — коэффициент Пуассона, b — модуль вектора Бюргерса, V — атомарный объем диффундирующего элемента, ΔV — изменение объема в элементарном акте диффузии. Для самодиффузии это изменение объема в процессе образования вакансии, которое может быть оценено исходя из следующих соображений [14,15].

С учетом существования эмпирической связи между энергией активации самодиффузии и теплотой плавления, а также геометрических особенностей кристаллической структуры были рассчитаны изменения объема, связанные с образованием вакансий для ряда веществ

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_D = \frac{Q}{L} \left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}}, \quad (14)$$

где Q и L — соответственно энергия самодиффузии и теплота плавления, $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_D$ — относительное изменение объема, связанное с элементарным актом самодиффузии, $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}}$ — относительное изменение объема при расплавлении кристалла.

В работах [14,15] отвергается справедливость соотношения (14) для диффузии в полупроводниках Ge и Si, поскольку для полупроводников $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}} < 0$ в отличие от металлов, где $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}} > 0$.

Действительно, процесс переноса в металлах предполагает, что отдельному акту диффузии отвечает перемещение одного атома в одну вакансию, что соответствует $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}} > 0$ в плотноупакованных структурах. Если представить элементарный акт диффузии в рыхлых структурах Ge и Si как кооперативный процесс, включающий большое число атомов (например, локальное „плавление“ или механизм релаксационных вакансий и междоузлий Зегера [16]), то идею, изложенную в работах [14,15], вместе с соотношением (14) можно использовать для описания диффузии в полупроводниках Ge и Si, у которых $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_D < 0$ и $\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_{T_{\text{melt}}} < 0$.

Энергию связи атома примеси (вакансии) с дислокацией можно записать в виде суммы

$$E \approx E_1 + E_2. \quad (15)$$

Нами было показано, что экспериментальные данные по диффузии вдоль дислокации в металлах, полученные с помощью модели „жидкого“ ядра, не противоречат вакансионному механизму [2].

Сравнение экспериментальных данных по диффузии в германии с рассчитанными на основании модели „жидкого“ ядра приведено в таблице. Энергия активации диффузии $Q_d \approx (Q_L)_{T_{\text{мелт}}} + E_b$. Однако экспериментальные значения D'_0 оказались на три–пять порядков выше, чем расчетные. По-видимому, такое поведение D'_0 связано с возможностью диффузии по механизму релаксированных вакансий [16] вдоль дислокации в германии [2,4] (в отличие от чисто вакансионного механизма диффузии вдоль дислокации в металлах). Если в дислокационных областях плотноупакованных металлов элементарный диффузионный процесс определяется переходом одного атома в одну вакансию, то в дислокациях кристаллов с рыхлой упаковкой, таких как Ge и Si, этот процесс, вероятно, должен включать в себя кооперативное движение большого числа атомов в процессе образования и миграции такой расширенной вакансии [16].

В процессе выхода атома из рыхлой решетки со структурой типа алмаза происходит обрыв четырех направленных связей и нарушение равновесия окружающих атомов, которое приводит к локальному нарушению ближнего порядка („оплавлению“) в области вокруг вакантного узла. Именно исходя из механизма диффузии по релаксированным вакансиям можно объяснить уменьшение объема в процессе образования вакансии и применить модель [14,15] для расчетов ΔV по формуле (14). Релаксированная вакансия обладает значительно большим числом конфигураций по сравнению с обычной моновакансией, в каждом элементарном акте участвует большое число атомов, что приводит к увеличению энтропийного члена в выражении (8) и возрастанию D'_0 . Поскольку ядро дислокации имеет еще более рыхлую структуру, чем объем, вероятность образования расширенных вакансий на дислокациях еще больше, чем в объеме, и, как правило, коэффициент диффузии по дислокациям (D'_0) больше, чем в объеме (D_0).

В работе [17] для объяснения больших значений D'_0 был предложен другой вариант кооперативного механизма диффузии вдоль дислокации, основанный на предположении, что атом за короткие промежутки времени перемещается на большие (по сравнению с объемом) расстояния через ряд промежуточных состояний равновесия в окрестности ядра дислокации. Диффундирующий атом совершает как бы „эстафетные“ перескоки. Однако этот механизм также относится к кооперативным процессам.

В плотноупакованных металлических структурах вероятность образования релаксированных вакансий, по-видимому, невелика.

На рис. 2 приведена зависимость эффективных диффузионных радиусов дислокации r_d от изменения объема ΔV в элементарном акте диффузии. Обнаружен рост r_d , пропорциональный увеличению ΔV . По-видимому, увеличение ΔV способствует расширению искаженной области вокруг дислокации.

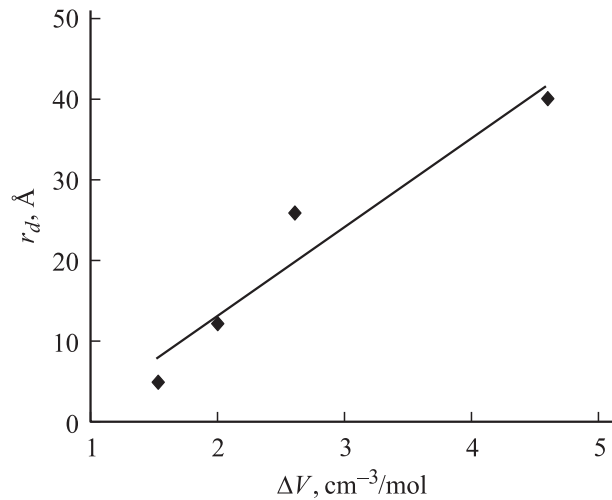


Рис. 2. Зависимость эффективных диффузионных радиусов дислокации от изменения объема в элементарном акте диффузии.

В заключение отметим, что экспериментальные данные по диффузии вдоль дислокации в Ge, рассмотренные с помощью модели „жидкого“ ядра и „ниточной“ модели диффузии вдоль дислокаций, не противоречат механизму релаксированных вакансий. Имеется тенденция к увеличению нарушенной области вокруг дислокации, пропорциональному изменению объема в элементарном акте диффузии.

Список литературы

- [1] Р. Баллуффи. В сб.: Термически активированные процессы в кристаллах. Мир, М. (1973). С. 42–46.
- [2] П.В. Павлов, Э.В. Доброхотов. В сб.: Вопросы физики твердого тела. Уч. зап. ГГУ. Горький (1973). В. 167. С. 84.
- [3] Р. Баллоу, Р. Ньюмен. В сб.: Термически активированные процессы в кристаллах. Мир, М. (1973). С. 75.
- [4] И. Каур, В. Густ. Диффузия по границам зерен и фаз. Пер. с англ. Машиностроение, М. (1991). 446 с.
- [5] N.E. Glickeman, C.L. Vold. Surf. Sci. **31**, 6, 50 (1972).
- [6] W. Lange. Z. Metallkunde **57**, 8, 653 (1966).
- [7] П.В. Павлов, Э.В. Доброхотов. ФТТ **12**, 1, 281 (1970).
- [8] П.В. Павлов, Э.В. Доброхотов. ФТТ **15**, 9, 3112 (1973).
- [9] П.В. Павлов, Э.В. Доброхотов. ФТТ **16**, 1, 3 (1974).
- [10] Э.В. Дорохотов, П.В. Павлов. ФТТ **18**, 7, 2807 (1976).
- [11] Б.И. Болтакс. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Наука, М. (1972). 384 с.
- [12] Б.З. Бокштейн, С.З. Бокштейн, Л.А. Жуховицкий. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. Металлургия, М. (1974). С. 26.
- [13] Л. Фридель. Дислокации. Мир, М. (1967). С. 148–152.
- [14] П.П. Кузьменко. УФЖ **17**, 4, 569 (1972).
- [15] П.П. Кузьменко. В сб.: Металлофизика. Наук. думка, Киев (1972). В. 42. С. 37.
- [16] A. Seeger, J.P. Chick. Phys. Stat. Sol. **29**, 1, 445 (1968).
- [17] П.В. Павлов и др. ФТТ **8**, 3, 725 (1966).