

Подвижность кластеров в системе легких примесей внедрения

© А.А. Берзин, А.И. Морозов, А.С. Сигов

Московский государственный институт радиотехники, электроники и автоматики (технический университет),
117454 Москва, Россия

E-mail: morosov@eot-gw.eot.mirea.ac.ru

(Поступила в Редакцию 7 октября 1999 г.)

Методами математического моделирования изучен вклад подвижности кластеров в низкотемпературный коэффициент диффузии системы легких примесей внедрения. Показано, что величина этого вклада кардинальным образом зависит от параметров потенциала взаимодействия примесей, а немонотонный характер его температурной зависимости связан с изменением формы кластеров или "вымерзанием" одного из нескольких механизмов подвижности.

Работа частично поддержана грантом РФФИ № 97-02-17627.

Как показано в работах [1,2], знакопеременный характер дальнедействующего взаимодействия (упругого и взаимодействия через фриделевские осцилляции электронной плотности) создает большое число связанных состояний любой пары точечных дефектов в металле (а также пары нейтральных дефектов в диэлектрике) независимо от вида короткодействующей части парного взаимодействия. Поэтому при понижении температуры неизбежно происходит кластеризация подвижных дефектов.

В результате кластеризации в области низких температур должно иметь место расслоение на фазы с большой и малой концентрацией дефектов. Однако при низкой концентрации дефектов с понижением температуры вместо крупномасштабного расслоения на фазы происходит переход системы в одно из метастабильных состояний, характеризующихся наличием большого количества мелких кластеров. Эти состояния оказываются долгоживущими, так как кластеризация резко снижает подвижность примесей. Метастабильные состояния отличаются друг от друга взаимным расположением, числом и видом кластеров.

Такая ситуация имеет место в гидридах металлов третьей группы MH_x с относительной концентрацией водорода $x \lesssim 0.01-0.1$ (см. обзор [2] и приведенные там ссылки).

Кластеризация примесей внедрения приводит к резкому снижению их коэффициента диффузии, что препятствует наблюдению квантовой диффузии изотопов водорода в области низких температур [3]. При температурах $T < T_{cl}$ (T_{cl} — температура кластеризации) реализуются два преимущественных механизма диффузии. 1) За счет одиночных примесей, которые на некоторое время отрываются от кластеров ("испарение"), а затем снова захватываются ими ("конденсация"). Доля таких примесей экспоненциально убывает с температурой. 2) За счет подвижности самих кластеров. Она может быть обусловлена как диффузией примесей по периферии кластера [4,5], так и диффузией возбуждений (вакансий [4,5] и дислокаций [6,7]) через сам кластер.

Относительный вклад процессов второго типа должен в принципе возрастать с понижением температуры, так как энергия активации этих процессов, как правило, ниже, чем процессов испарения.

Данная работа посвящена изучению температурной зависимости относительного вклада подвижности кластеров в низкотемпературный ($T < T_{cl}$) коэффициент диффузии легких примесей внедрения в объеме кристалла, т.е. исследованию механизма диффузии.

В ряде появившихся в последнее время работ [4–9] изучалась диффузия адатомов на поверхности кристалла. Интерес к поверхностной диффузии связан с возможностью непосредственного наблюдения за поведением кластеров. Аналогичные задачи для объемной диффузии не рассматривались. Кроме того, при изучении диффузии исследовалась область $T \ll T_{cl}$, в то время как мы исследовали переходную область $T \lesssim T_{cl}$.

Первая часть работы посвящена описанию модели, вторая часть — изложению результатов.

1. Описание модели

Будем предполагать, что примеси могут располагаться в узлах простой кубической решетки междоузлий, отвечающей тетраэдрическим порам в ГЦК кристалле. Положение примеси задается тремя целочисленными координатами (в постоянных решетках).

Короткодействующая часть потенциала взаимодействия между примесями соответствует отталкиванию и препятствует нахождению двух примесей в одном узле решетки. Дальнедействующая часть энергии парного взаимодействия имеет вид [3]

$$W_{ij} = \frac{b[3/5 - (X/\rho)^4 - (Y/\rho)^4 - (Z/\rho)^4] + (1-b) \cos(\gamma\rho)}{\rho^3}, \quad (1)$$

где первое слагаемое соответствует упругому взаимодействию в кубическом кристалле со слабой анизотропией [10], а второе — взаимодействию через фриделевские осцилляции электронной плотности. Константа $b < 1$ задает относительную величину этих вкладов. Вектор

$\rho = (X, Y, Z)$ с целочисленными координатами соединяет две взаимодействующие примеси (оси системы координат совпадают с кристаллографическими осями кристалла). Постоянная $\gamma = 2k_F d$, где k_F — фермиевский волновой вектор электронов проводимости, а d — постоянная решетки междоузлий.

При таком выборе потенциала температура оказывается обезразмеренной на характерную энергию взаимодействия примесей в соседних узлах решетки [3].

Моделирование проводилось для куба $30 \times 30 \times 30$ междоузлий, периодически продолженного для устранения граничных эффектов. Число примесей задавалось равным 30 ($x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ в расчете на одно междоузлие и $2.2 \cdot 10^{-3}$ в расчете на атом матрицы).

Для исследования динамики примесной системы использовалась схема Метрополиса метода Монте-Карло [11]. Вероятность w_{ij} прыжка случайно выбранной примеси из междоузлия i в случайным образом выбранное соседнее междоузлие j определялось разностью энергий $\xi_{ij} = \xi_j - \xi_i$, где ξ_i — энергия примеси в i -м междоузлии, равная сумме энергий парного взаимодействия

$$w_{ij} = \begin{cases} 1, & \xi_{ij} \leq 0 \\ \exp(-\xi_{ij}/T), & \xi_{ij} > 0 \end{cases} \quad (2)$$

Как показано в [3], выбор w_{ij} в такой форме хорошо описывает поведение квантовых примесей внедрения в матрице металла, однако вместо коэффициента диффузии D в результате моделирования определяется величина D/D_0 , где D_0 — коэффициент диффузии системы невзаимодействующих примесей.

Для нахождения величины D/D_0 использовалось соотношение Эйнштейна $D = T\mu$, где μ — подвижность примесей. Создавался слабый градиент потенциала вдоль одной из кристаллографических осей. Распределение примесей находилось путем модельного отжига из области высоких температур [3]. После этого определялся поток примесей, созданный постоянной силой. Отношение потока к величине силы давало значение μ .

Если и начальное, и конечное положение примеси находились на расстоянии, меньшем критического расстояния a от любой другой примеси, то процесс перескока относился к процессам второго типа, в противном случае — к процессам первого типа.

2. Обсуждение результатов

Температурные зависимости величины D/D_0 , а также величины \tilde{Z} — относительного вклада подвижности кластеров в коэффициент диффузии — приведены на рис. 1, 2.

Результаты моделирования свидетельствуют, что для всех исследованных значений b и γ , характеризующих потенциал парного взаимодействия примесей, наблюдается быстрое падение величины D/D_0 при $T < T_{cl}$, в то

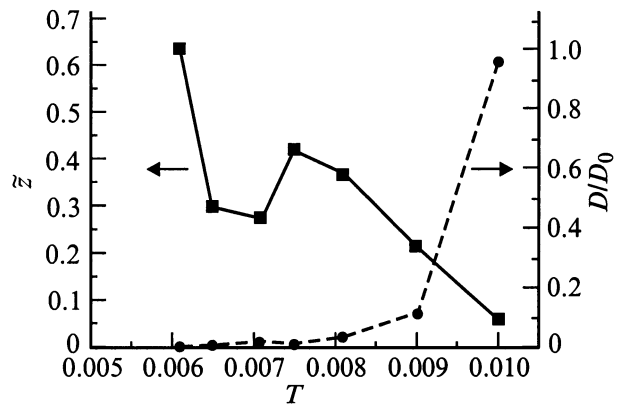


Рис. 1. Температурные зависимости коэффициента диффузии и вклада в него процессов "переползания" кластеров для $b = 0.5, \gamma = 0.75$.

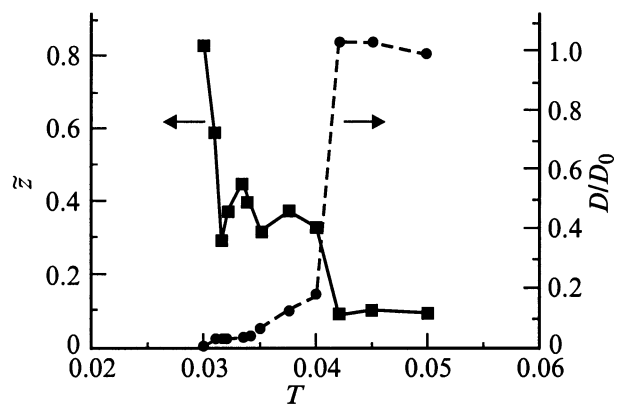


Рис. 2. То же, что на рис. 1, для $b = 0.5, \gamma = 1.2$.

же время поведение величины \tilde{Z} существенно зависит от параметров b и γ .

При $b = 0.8$, т. е. в случае преобладания упругого взаимодействия в дальнедействующем парном потенциале, в результате отжига в плоскости (001) или эквивалентной ей скачком при $T = T_{cl}$ возникает плоский кластер, в котором примеси расположены в соседних узлах решетки. При двух исследованных значениях ($\gamma = 0.75$ и 1.2) вплоть до температуры $T = 0.4T_{cl}$ перенос частиц происходил только вследствие процессов испарения и конденсации. При более низкой температуре подвижность примесей столь низка, что для набора статистики на используемых персональных компьютерах требуется слишком большое время.

Тот факт, что при $b = 0.8$ подвижность кластеров пренебрежимо мала, связан с анизотропией упругого взаимодействия. При диффузии по периферии кластера примеси необходимо преодолеть достаточно высокий потенциальный барьер. Вероятность этого процесса ниже вероятности процесса "испарения". Возникновение же вакансии или дислокации в плотноупакованной структуре кластера также маловероятно.

Если же $b = 0.5$, то в случае $\gamma = 0.75$ ниже $T_{cl} = 0.009$ по мере понижения температуры в плоскости (001) постепенно формировался плоский кластер, причем примеси образовывали квадратную решетку с ребром 2 (в единицах d). Зависимости $\tilde{Z}(T)$ и $D(T)/D_0(T)$ приведены на рис. 1. Немонотонность зависимости $\tilde{Z}(T)$ обусловлена перестройкой кластера. Если при $T < 0.0075$ он является плоским, то при $0.0075 < T < T_{cl}$ кластер состоит из двух параллельных плоских фрагментов, расположенных на расстоянии 3 (в единицах d).

В случае же $b = 0.5$ и $\gamma = 1.2$ при $T < T_{cl}$ также возникает плоский кластер в плоскости (001), но период возникающей квадратной решетки примесей равен 1. В отличие от случая $\gamma = 0.75$ формирование (развал) такого кластера происходит не постепенно, а практически скачком при $T_{cl} = 0.04$. С этим связан скачок на зависимости \tilde{Z} (рис. 2). При $T > T_{cl}$ $Z(T) \neq 0$ вследствие того, что и при высокой температуре случайным образом расположенные примеси образуют некоторое количество малых кластеров, состоящих из двух-трех примесей.

Пик $\tilde{Z}(T)$ при $T = 0.0335$ не связан с заметной перестройкой кластера. Немонотонность зависимости \tilde{Z} может быть обусловлена вымораживанием одного из механизмов диффузии в кластере. Например, вклад диффузии частиц в плоскости, параллельной плоскости кластера (в случае адатомов на поверхности кристалла такой механизм называют "террасной диффузией" [4,5]), становится много меньше вклада диффузии частиц в плоскости кластера по его периметру.

Таким образом, вид и подвижность кластеров, возникающих в результате кластеризации подвижных примесей, существенно зависят от параметров потенциала парного взаимодействия примесей.

В ряде случаев подвижность кластера играет существенную роль уже при $T = T_{cl}$, когда заметная доля примесей собирается в кластеры. Относительный вклад $\tilde{Z}(T)$ "переползания" кластеров в процесс диффузии становится определяющим при температурах $T = 0.6-0.75T_{cl}$.

Немонотонный характер зависимости $\tilde{Z}(T)$ может быть обусловлен либо перестройкой кластеров, либо "вымораживанием" одного из нескольких механизмов диффузии примесей, обуславливающих подвижность кластеров.

Список литературы

- [1] А.И. Морозов, А.С. Сигов. ЖЭТФ **95**, 1, 170 (1989).
- [2] А.И. Морозов, А.С. Сигов. УФН **164**, 3, 243 (1994).
- [3] А.А. Берзин, А.И. Морозов, А.С. Сигов. ФТТ **40**, 3, 475 (1998).
- [4] S.V. Khare, T.L. Einstein. Phys. Rev. **B54**, 16, 11 752 (1996).
- [5] J. Heinonen, I. Koponen, J. Merikoski, T. Ala-Nissila. Phys. Rev. Lett. **82**, 13, 2733 (1999).
- [6] J.C. Hamilton, M.S. Dow, S.M. Folis. Phys. Rev. Lett. **74**, 14, 2760 (1995).
- [7] J.C. Hamilton. Phys. Rev. Lett. **77**, 5, 885 (1996).

- [8] S.C. Wang, U. Kurpick, G. Ehrlich. Phys. Rev. Lett. **81**, 22, 4923 (1998).
- [9] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **82**, 19, 3839 (1999).
- [10] R.A. Masumura, G. Sines. J. Appl. Phys. **41**, 10, 3930 (1970).
- [11] Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. Мир, М. (1982). 400 с.