

# Процессы кластеризации легких примесей внедрения и $1/f$ -шум в металлах

© 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 9 марта 2000 г.)

Методами математического моделирования изучено влияние процессов кластеризации легких примесей внедрения на спектр  $1/f$ -шума в металлах. Показано, что рост интенсивности  $1/f$ -шума может служить свидетельством произошедшей кластеризации, а вид спектра энергий активации — дать информацию о характере упорядочения примесей в возникших кластерах.

Легкие примеси внедрения в матрице металла, например, изотопы водорода сохраняют свою подвижность и в области низких температур вследствие процессов туннелирования. В силу знакопеременности дальнедействующей части потенциала взаимодействия между примесями, который складывается из упругого взаимодействия и взаимодействия через фриделевские осцилляции электронной плотности, в металле возникает большое количество связанных состояний для любой пары примесей [1,2]. Это ведет к кластеризации подвижных дефектов при понижении температуры.

В кристаллах с низкой концентрацией примесей  $x$  ( $x < 10^{-2} - 10^{-1}$ ) вместо крупномасштабного расслоения на фазы с высокой и низкой концентрацией примесей при охлаждении возникает метастабильное состояние, характеризующееся наличием большого количества кластеров, состоящих из нескольких дефектов. Это метастабильное состояние оказывается долгоживущим, так как кластеризация резко снижает подвижность примесей. Метастабильные состояния различаются величиной, формой и взаиморасположением кластеров.

Если процессы кластеризации адатомов на поверхности кристалла можно наблюдать с помощью сканирующей туннельной микроскопии или других аналогичных методов [3,4], то возникновение малых кластеров в объеме кристалла трудно непосредственно идентифицировать. Косвенным свидетельством кластеризации является изменение кинетических характеристик металла.

В данной работе методом математического моделирования исследована модификация спектра  $1/f$ -шума в процессе кластеризации и показана возможность его обнаружения, а также определения характеристик возникающих кластеров путем изучения спектров шумов.

Первая часть работы посвящена теоретическому введению. Вторая — описанию модели, в третьей изложены результаты моделирования.

## 1. Теоретическое введение

Согласно общепринятой модели, в металлах низкочастотные флуктуации сопротивления с частотной зависимостью, близкой к  $1/f$ , обусловлены рассеянием электронов на дефектах, изменяющих свое сечение, так называемых дефектах-флуктуаторах [5–7]. В простых металлах таким центром является пара близко расположенных точечных дефектов (в нашем случае примесей внедрения), изменяющая свое сечение рассеяния при переходе одного из дефектов пары в новое положение.

В области высоких температур  $T \gg T_{cl}$  ( $T_{cl}$  — температура кластеризации), когда корреляция в расположении примесей отсутствует, концентрация таких пар  $n \sim x^2$ .

В случае классических дефектов характерная частота перескока примеси в соседнее междоузлие дается соот-

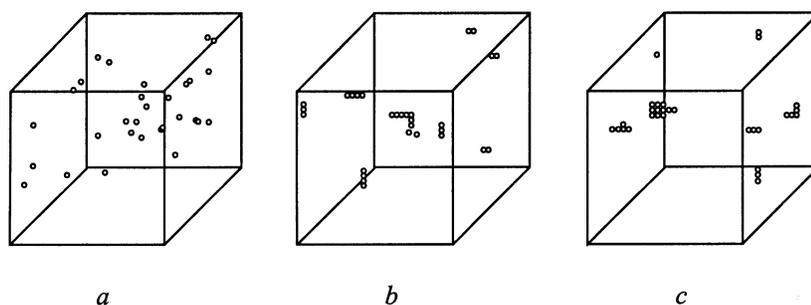
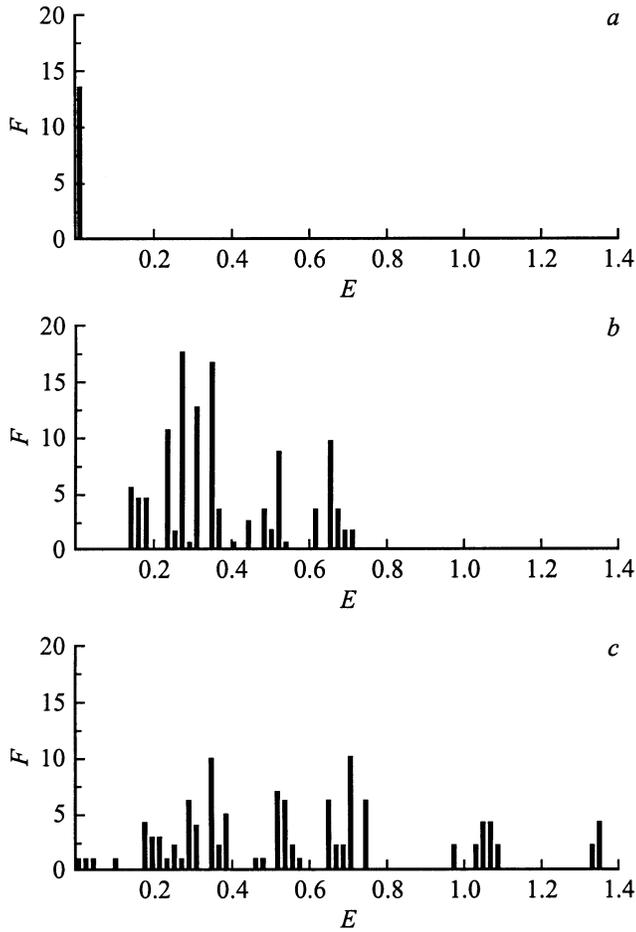


Рис. 1. Распределение примесей внедрения при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.8$  и  $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ .



**Рис. 2.** Вид спектров энергии активации дефектов-флуктуаторов при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.8$  и  $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ .

ношением Аррениуса

$$f = f_0 \exp(-E/T), \quad (1)$$

где  $f_0 \sim 10^{13} - 10^{14}$ , а  $E$  — энергия барьера. Измеряя спектральные характеристики шума, можно получить

функцию распределения  $F(E)$  дефектов-флуктуаторов по энергиям активации.

Спектральная плотность шума определяется формулой [5,6]

$$S_V(f) = 2 \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i2\pi ft} \langle V(0)V(t) \rangle = V^2 \frac{\alpha(f, T)}{fN_e}, \quad (2)$$

где  $V$  — напряжение на образце,  $t$  — время, усреднение по начальному моменту времени обозначено угловыми скобками,  $N_e$  — концентрация носителей заряда,  $\alpha(f, T)$  — безразмерный параметр Хоуге, характеризующий интенсивность шума. Зависимость  $1/f$  соответствует случаю  $\alpha(f) = \text{const}$ . Для классических дефектов-флуктуаторов функция  $F(E)$  определяется через параметр Хоуге [5–7].

$$F(E) = \alpha(E)/TN_e, \quad (3)$$

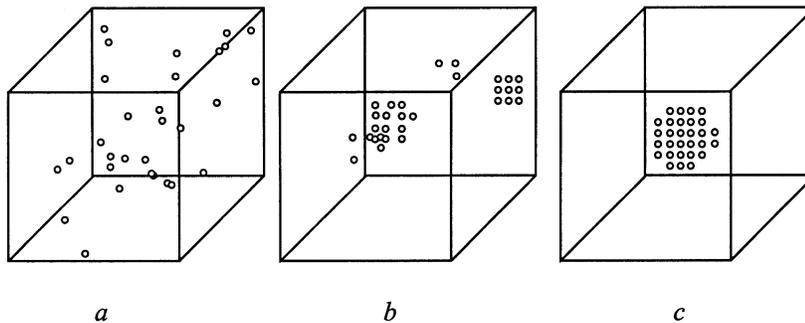
где  $\alpha(E)$  получается путем подстановки (1) в выражение для  $\alpha(f)$ .

В рассматриваемом случае квантовых дефектов вероятность туннелирования в соседнее эквивалентное междоузлие в области низких температур определяется туннельным матричным элементом  $J_0$ ,  $f_0 \sim J_0/\hbar$ . Для водорода в переходном металле  $f_0$  составляет величину порядка  $10^{11}$  Hz (см., например, обзор [2]). Однако взаимодействие с другими дефектами делает междоузлия, между которыми происходит туннелирование, неэквивалентными. В этом случае недостающая (избыточная) энергия, равная разности энергий примеси в данных междоузлиях, должна быть получена от термостата.

Вероятность перехода, обусловленная взаимодействием с электронами, составляет [8]

$$w_{el} \sim \frac{J_0^2}{\hbar \xi_{if} [\exp(\xi_{if}/T) - 1]}, \quad (4)$$

где  $\xi_{if} = \varepsilon_f - \varepsilon_i$ ,  $\varepsilon$  — энергия примеси в междоузлии, а индексы  $f$  и  $i$  относятся к конечному и начальному состояниям соответственно.



**Рис. 3.** Распределение примесей внедрения при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.5$  и  $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ .

Аналогичная вероятность, обусловленная процессами испускания и поглощения фононов, равна [9]

$$w_{ph} \sim \frac{J_0^2 \tilde{E} \xi_{if}}{\hbar \theta^3 [\exp(\xi_{if}/T) - 1]}, \quad (5)$$

где  $\tilde{E}$  порядка атомной энергии, а  $\theta$  — температура Дебая. Характерная частота перескока равна

$$f = w_{el} + w_{ph} = \frac{(\theta^3 + \tilde{E} \xi_{if}^2) J_0^2}{\hbar \theta^3 \xi_{if}} [\exp(\xi_{if}/T) - 1]^{-1}. \quad (6)$$

Изменение шумов происходит в диапазоне частот  $f < 10^6$  Hz. Чтобы частота перескока попадала в этот интервал, должно выполняться условие  $\exp(\xi_{if}/T) \gg 1$ . Таким образом, нас интересуют значения  $\xi_{if} \gg T$  при  $T \sim 10-100$  K. В этой области значений  $\xi_{if}$  и  $T$  можно предполагать, что основная зависимость  $f$  от  $\xi_{if}$  обусловлена экспоненциальным фактором, а предэкспонента в (6) практически постоянна и по порядку величины составляет  $10^{10}-10^{11}$  Hz, т.е. на три-четыре порядка меньше, чем в случае надбарьерных переходов.

Поэтому можно определить спектр энергий активации на основе экспериментальных данных, используя формулу (3) с соответствующим значением  $f_0$ .

Изолированная пара близко расположенных дефектов имеет дискретный набор значений  $\xi_{if}$ . Однако взаимодействие с другими случайно расположенными при  $T \gg T_{cl}$  дефектами приводит к размытию каждого из этих значений и возникновению непрерывного распределения значений  $\xi_{if}$ . Поскольку и упругое взаимодействие между примесями, и взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности спадают с расстоянием  $R$  между примесями как  $R^{-3}$ , то действие других дефектов приводит к лоренцевскому распределению величины  $\xi_{if}$  с характерной шириной  $\delta$ , равной [10]

$$\delta \sim xW_0, \quad (7)$$

где  $W_0$  — энергия парного взаимодействия примесей на межатомном расстоянии. В то же время действие случайно расположенных дефектов, не входящих в пару, практически не изменяет величины  $J_0$  [10].

Рассмотрим теперь ситуацию в низкотемпературной фазе. При  $T \ll T_{cl}$  подавляющая доля дефектов связана в кластерах. Поэтому концентрация дефектов-флуктуаторов становится порядка  $x/z$ , где  $z$  — характерное число примесей в кластере. Таким образом, при  $x \ll 1$  следует ожидать возрастания числа дефектов-флуктуаторов. Кроме того, при возникновении кластеров с  $z > 2$  на зависимости  $F(E)$  могут появиться новые пики, отвечающие энергии активации процессов, при

которых изменяется расположение примесей в таком кластере.

Именно это позволяет использовать спектр шумов для изучения процесса кластеризации и вида возникающих кластеров.

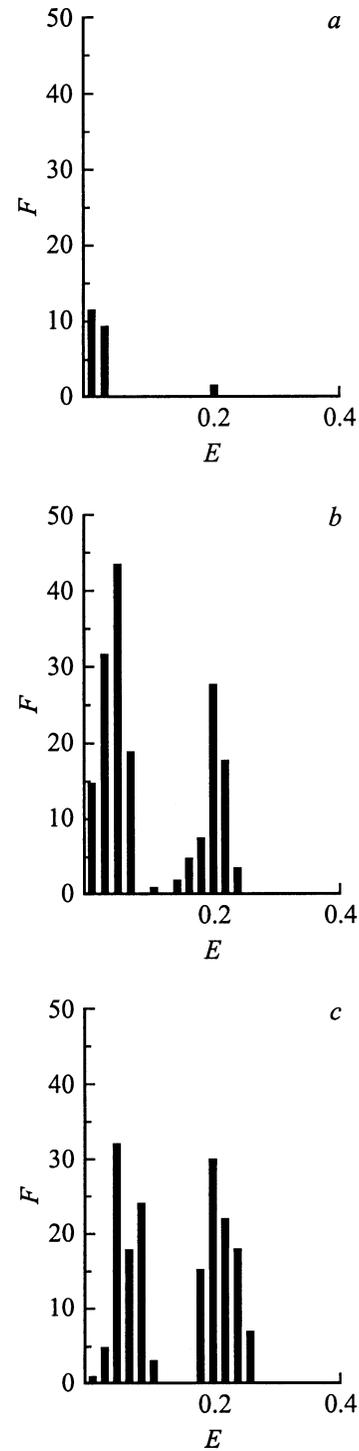


Рис. 4. Вид спектров энергии активации дефектов-флуктуаторов при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.5$  и  $x = 1.1 \cdot 10^{-3}$ .

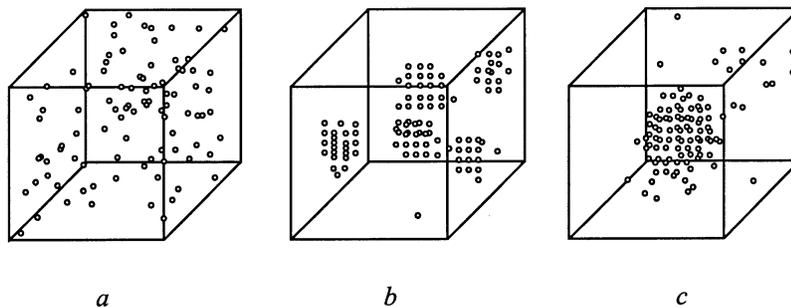


Рис. 5. Распределение примесей внедрения при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.5$  и  $x = 3.7 \cdot 10^{-3}$ .

## 2. Описание модели

Расположение примесей в кристалле определяется их взаимодействием друг с другом и с атомами матрицы. Второй вид взаимодействия будем считать преобладающим, предположив, что примеси внедрения располагаются в узлах кубической решетки междоузлий, отвечающей тетраэдрическим порам в ГЦК решетке. Положение примеси в этой решетке задается тремя целочисленными координатами.

Взаимодействие примесей друг с другом описывается парным потенциалом, короткодействующая часть которого соответствует отталкиванию и препятствует нахождению двух примесей в одном узле. Дальнейшая часть парного потенциала имеет вид [11]

$$W_{ij} = \frac{b[3/5 - (X/\rho)^4 - (Y/\rho)^4 - (Z/\rho)^4] + (1-b) \cos(\gamma\rho)}{\rho^3}, \quad (8)$$

где первое слагаемое соответствует упругому взаимодействию в слабо анизотропном кубическом кристалле [12], а второе — взаимодействию через фриделевские осцилляции электронной плотности. Параметр  $b < 1$  задает относительную величину вкладов. Вектор  $\rho$  с целочисленными координатами  $(X, Y, Z)$  соединяет две взаимодействующие примеси, а оси координат совпадают с кристаллографическими осями кристалла. Параметр  $\gamma = 2k_F d$ , где  $k_F$  — фермиевский волновой вектор электронов, а  $d$  — постоянная решетки междоузлий.

При такой записи потенциала (8) температура оказывается безразмерной — выраженной через энергию парного взаимодействия примесей в соседних междоузлиях.

Величина  $\xi_{if}$  равна

$$\xi_{if} = \sum_{m \neq i} (W_{fm} - W_{im}), \quad (9)$$

где суммирование происходит по всем примесям, кроме выбранной.

Расположение примесей при заданной температуре находилось путем модельного отжига из области температур  $T > T_{cl}$ . Моделирование проводилось на основе схемы Метрополиса метода Монте-Карло для куба

$30 \times 30 \times 30$  междоузлий, периодически продолженного в пространстве для устранения граничных эффектов. Число примесей выбиралось равным 30 и 100, что соответствует концентрациям  $1.1 \cdot 10^{-3}$  и  $3.7 \cdot 10^{-3}$  в расчете на одно междоузлие (или вдвое большим концентрациям в расчете на один атом матрицы). Изменение температуры от  $T_i$  к  $T_f$  происходило по экспоненциальному закону

$$T = T_f + (T_i - T_f) \exp(-ct), \quad (10)$$

выход на стационарное состояние контролировался по суммарной энергии примесной системы.

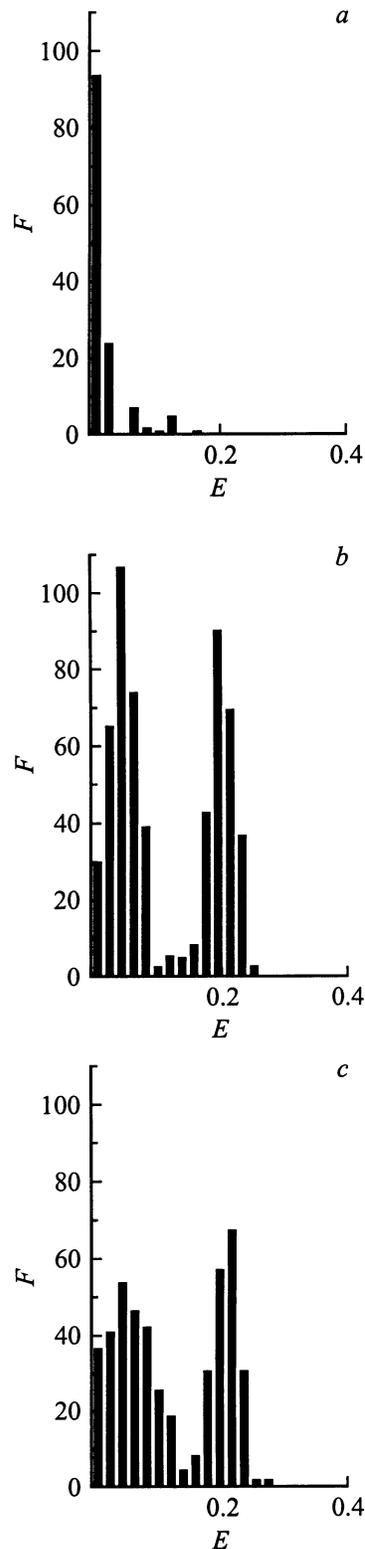
После достижения стационарного состояния находилась гистограмма значений  $\xi_{if}$ . Нас интересуют перескоки примесей, при которых изменяется сечение рассеяния дефектов-флуктуаторов. Поэтому принимались во внимание только перескоки, при которых либо начальное, либо конечное положение примеси было удалено от любой другой примеси на расстояние, меньшее критической величины  $r_0$ .

Построенная гистограмма отличается от полученной на основании экспериментальных данных, так как функция  $F(E)$  получается путем умножения числа дефектов-флуктуаторов с данным значением  $E$  на фактор  $(\Delta\sigma/\sigma)^2$ , где  $\Delta\sigma/\sigma$  — относительное изменение сечения рассеяния электрона на дефектах-флуктуаторах при перескоке с заданным значением энергии активации. Однако качественно указанные зависимости сходны.

## 3. Результаты моделирования

На рис. 1–6 приведены распределения примесей внедрения и соответствующие им спектры энергий активации, полученные при значениях  $r_0 = 2$  и  $\gamma = 0.75$ .

В высокотемпературной фазе (ей соответствуют рисунки, обозначенные a), когда распределение примесей является хаотическим, интенсивность  $1/f$ -шума мала вследствие низкой концентрации дефектов-флуктуаторов (рис. 2, a, 4, a, 6, a). Кроме того, энергии активации переходов также малы.



**Рис. 6.** Вид спектров энергии активации дефектов-флуктуаторов при  $T > T_{cl}$  (a) и при  $T < T_{cl}$  (b, c) для параметров  $b = 0.5$  и  $x = 3.7 \cdot 10^{-3}$ .

Кластеризация приводит к резкому возрастанию числа дефектов-флуктуаторов. В случае  $b = 0.8$  (рис. 1, 2) возникают плоские кластеры с плотной упаковкой примесей в плоскости кластера. Из сравнения рис. 1, b, c и 2, b, c можно сделать вывод, что образование более крупных кластеров приводит к появлению дефектов-флуктуаторов с большими энергиями активации.

В случае  $b = 0.5$  возникают плоские кластеры, в которых примеси образуют квадратную решетку с ребром 2 (рис. 3, 5). Таким образом, возможны переходы из междоузлия в междоузлие внутри кластера в его плоскости. Именно таким переходам отвечает область энергий активации, соответствующая второму пику на рис. 4, b, c и 6, b, c. Области энергий, соответствующей первому пику, отвечают переходы на периферии кластеров и переходы, связанные с выходом из плоскости кластера.

Изменение концентрации примесей от  $1.1 \cdot 10^{-3}$  до  $3.7 \cdot 10^{-3}$  (рис. 5, 6) не влияет на вид спектра энергий активации.

Итак:

1) кластеризация подвижных дефектов приводит к резкому росту числа дефектов-флуктуаторов, являющихся источниками  $1/f$ -шума в металлах;

2) вновь возникающие дефекты-флуктуаторы характеризуются большими значениями энергии активации, что приводит к росту интенсивности  $1/f$ -шума в области низких частот, доступной для экспериментального наблюдения. Это позволяет идентифицировать процесс кластеризации по интенсивности  $1/f$ -шума;

3) вид спектров энергии активации дает информацию о характере распределения примесей в возникающих кластерах.

## 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] S.C. Wang, U. Kurpick, G. Ehrlich. Phys. Rev. Lett. **81**, 22, 4923 (1998).
- [4] S. Renisch, R. Schuster, J. Wintterlin, G. Ertl. Phys. Rev. Lett. **82**, 19, 3839 (1999).
- [5] P. Dutta, P.M. Horn. Rev. Mod. Phys. **53**, 3, 497 (1981).
- [6] Ш.М. Коган. УФН **145**, 2, 285 (1985).
- [7] M.B. Weissman. Rev. Mod. Phys. **60**, 2, 537 (1988).
- [8] Ю. Каган, Н.В. Прокофьев. ЖЭТФ **90**, 6, 2176 (1986).
- [9] J. Jackle, L. Piche, W. Arnold, S. Hunklinger. J. Non-Cryst. Solids **20**, 3, 365 (1976).
- [10] А.И. Морозов, А.С. Сигов ФТТ **33**, 6, 1772 (1991).
- [11] А.А. Березин, А.И. Морозов, А.С. Сигов ФТТ **40**, 3, 475 (1998).
- [12] R.A. Masumura, G. Sines. J. Appl. Phys. **41**, 10, 3930 (1970).