

**ОБРАЗОВАНИЕ ПЕРИОДИЧЕСКОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В БИНАРНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ****В. В. Михайловский**

Рассматривается появление неустойчивости однородного стационарного распределения точечных дефектов в бинарных полупроводниках под облучением. Возникновение неустойчивости связано с упругим взаимодействием между созданными облучением точечными дефектами. Показано, что в таких кристаллах при определенных условиях должно образовываться периодическое распределение дефектов. Численные оценки области существования и параметров этого периодического распределения были сделаны для кристалла GaAs.

**Введение**

Влияние облучения на свойства материалов является центральным вопросом радиационного материаловедения. Особенно сильно облучение влияет на свойства многокомпонентных систем (см. [1]). Вещество под облучением является открытой системой, находящейся далеко от состояния термодинамического равновесия. В таких системах могут проявляться эффекты самоорганизации, в частности возможно образование диссипативных структур [2]. Характерной особенностью таких структур является то, что их период не навязывается внешними неоднородностями, а определяется кинетическими параметрами системы.

Модуляция плотности композиционного состава сплава и возникновение периодических структур при облучении наблюдалось в ряде экспериментальных работ [3 – 6]. Так в работах [3, 4] обнаружены микроосцилляции состава Fe-Ni и Fe-Ni-Cr сплавов при облучении 5 МэВ ионами  $Ni^+$ . В работах [5, 6] подчеркивается, что наблюдаемые структуры являются диссипативными.

Возможность проявления эффектов самоорганизации рассматривалась теоретически и ранее. В работах [7, 8] было обнаружено появление неоднородного распределения точечных дефектов в однокомпонентных кристаллах с примесями. В работе [9] этот эффект был предсказан для упорядоченных бинарных сплавов. В данной работе рассматривается возможность образования периодических структур в бинарных полупроводниках, которые также являются двухкомпонентными системами.

**Случай однородного распределения дефектов**

Рассмотрим кристаллическую решетку бинарного полупроводника. В ней можно выделить две подрешетки, каждую из которых занимают атомы одного типа. В реальном кристалле некоторое число атомов находятся в подрешетке другого типа (рис. 1, а). Такие дефекты называются антиструктурными. В работах [9, 10] было показано, что в облучаемых кристаллах концентрация таких дефектов может быть велика в результате процессов рекомбинации радиационно-созданных межузельных атомов и вакансий разных типов (рис. 1, б).

В данной работе считается, что облучение создает дефекты с одинаковой вероятностью во всех точках кристалла, а эффектами вблизи поверхности или вблизи протяженных дефектов пренебрегается. Поэтому можно предположить, что концентрация дефектов будет одинакова во всех точках полупроводника, т.е. что распределение дефектов однородное. Введем следующие обозначения:  $I_A$  и  $I_B$  – концентрации межузельных атомов типа А и В соответственно;  $V_a$  и  $V_b$  – концентрации вакансий в подрешетках разных типов;  $A_a$  и  $B_b$  – концентрации атомов, находящихся в узлах подрешетки своего типа;

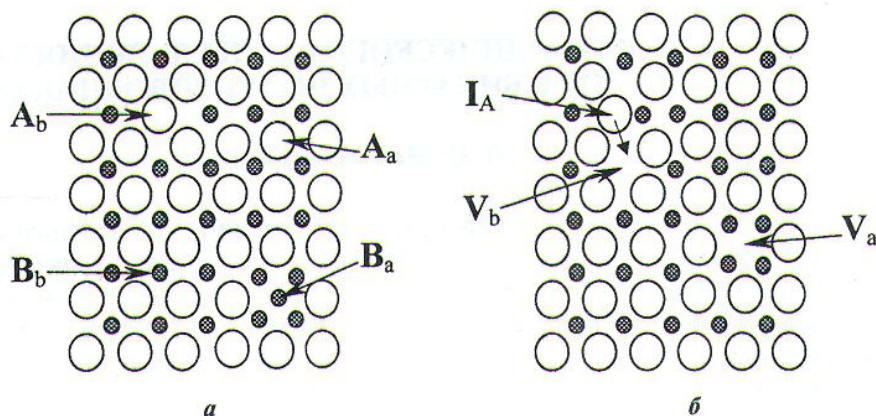


Рис. 1. Схема расположения атомов в двухкомпонентном кристалле: *а* - антиструктурные дефекты; *б* - рекомбинация междоузельного атома и вакансии, приводящая к образованию антиструктурного дефекта.

$A_b$  и  $B_a$  - концентрации антиструктурных дефектов. Для определения временных зависимостей концентраций дефектов используется квазихимическое описание реакций между дефектами (см. [11]). В случае однородного распределения дефектов изменения их концентраций описываются следующими уравнениями:

$$\frac{dI_A}{dt} = K_0 [(A_a + A_b) - z(V_a + V_b)/2] - K_{ia}^A I_A V_a + K_{ai}^A A_a - K_{ib}^A I_A V_b + K_{bi}^A A_b - K_{ib}^{AB} I_A B_b + K_{ib}^{BA} I_B A_b + K_{ia}^{BA} I_B A_a - K_{ia}^{AB} I_A B_a - \alpha_{IA} (I_A - nI_A) \quad (1)$$

$$\frac{dV_a}{dt} = K_0 (1 - z V_a) (A_a + B_a) - K_{ia}^A I_A V_a + K_{ai}^A A_a - K_{ia}^B I_B V_a + K_{ai}^B B_a - K_{ba}^B V_a B_b + K_{ab}^B V_b B_a + K_{ab}^A V_b A_a - K_{ba}^A V_a A_b - \alpha_{Va} (V_a - nV_a) \quad (2)$$

$$\frac{dA_b}{dt} = -K_0 (A_b - z V_b) + K_1 (1 - 2A_b) + K_{ib}^A I_A V_b - K_{bi}^A A_b + K_{ib}^{AB} I_A B_b - K_{ib}^{BA} A_b I_B + K_{ab}^A V_b A_a - K_{ba}^A V_a A_b - \alpha_{IA} (I_A - nI_A) A_b / 2 + \alpha_{IB} (I_B - nI_B) B_b / 2 + \alpha_{Va} (V_a - nV_a) / 2 \quad (3)$$

Уравнения для изменения концентраций  $I_B$ ,  $V_b$  и  $B_a$  записываются аналогично после замены  $A \leftrightarrow B$  и  $a \leftrightarrow b$ . Уравнения изменения концентраций  $A_a$  и  $B_b$  записываются так, что выполняются законы сохранения числа узлов обоих типов. В данной работе используются безразмерные единицы, в которых объем одной кристаллической ячейки равен единице; при этом концентрация дефектов равна среднему числу дефектов в одной ячейке. Поэтому законы сохранения числа узлов записываются как  $A_a + B_a + V_a = 1$  и  $B_b + A_b + V_b = 1$ .

В данных уравнениях слагаемые с коэффициентом  $K_0$  описывают процессы радиационного создания пар Френкеля. Слагаемые с коэффициентом  $z$  описывают процесс динамической рекомбинации [12], при котором выбитый из узла решетки атом до того, как перейти в междоузельное положение, натывается на вакансию. Слагаемые с коэффициентом  $K_1$  в уравнении ((3)) описывают процесс образования антиструктурных дефектов в результате каскада смещений вдоль цепочки атомов, в которой типы атомов чередуются. Для GaAs этот процесс был детально рассмотрен в работе [13] методом машинного моделирования при разных энергиях и направлениях выбиваемого атома. В частности, в ней было получено, что при энергиях выбиваемого атома 30 эВ создается до двух антиструктурных дефектов.

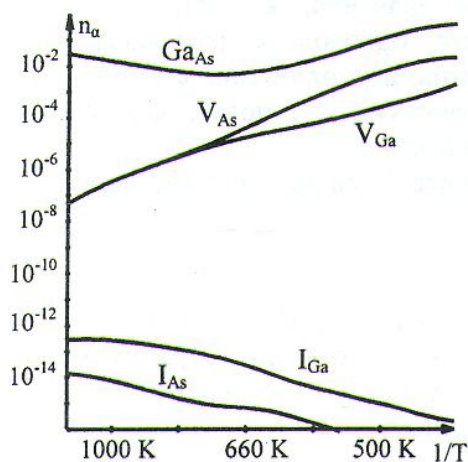


Рис. 2. Зависимость концентрации дефектов разного типа от обратной температуры при  $K_0 = 10^{-6}$  dpa/s.

Слагаемые с коэффициентами  $\alpha_{IA}$ ,  $\alpha_{IB}$ ,  $\alpha_{VA}$  и  $\alpha_{VB}$  описывают поглощение дефектов ненасыщаемыми стоками (дислокациями и поверхностью кристалла). Эти слагаемые записаны по аналогии с [12], величины  $n_{IA}$ ,  $n_{IB}$ ,  $n_{VA}$  и  $n_{VB}$  – концентрации дефектов разных типов в состоянии термодинамического равновесия. Остальные слагаемые описывают различные превращения точечных дефектов в кристалле. В кинетических уравнениях учтены процессы рекомбинации междоузельных атомов и вакансий (слагаемые с коэффициентами  $K_{ia}^A$ ,  $K_{ib}^B$ ,  $K_{ib}^A$  и  $K_{ia}^B$ ), обратные к ним процессы ( $K_{ai}^A$ ,  $K_{bi}^B$ ,  $K_{bi}^A$  и  $K_{ai}^B$ ), процессы вытеснения атома из узла междоузельным атомом ( $K_{ia}^{AB}$ ,  $K_{ib}^{BA}$ ,  $K_{ib}^{AB}$  и  $K_{ia}^{BA}$ ) и переходы атома из одной подрешетки в вакансию другой подрешетки ( $K_{ba}^A$ ,  $K_{ab}^B$ ,  $K_{ab}^A$  и  $K_{ba}^B$ ).

Коэффициенты скоростей реакций  $K$  можно записать через энергии активации соответствующих процессов. Кроме того, скорости обратных реакций можно выразить через скорости прямых реакций с помощью принципа детального равновесия. Некоторые из значений энергий и предэкспоненциальных множителей, необходимых для расчета этих коэффициентов, определены экспериментально с помощью различных методик (см. [14]). Однако точные значения многих величин неизвестны. В частности, энергии активации для переходов атомов из одной подрешетки в другую тяжело определить экспериментально, из-за большого числа процессов, происходящих в полупроводниках [15]. Кроме того, в полупроводниковых соединениях точечные дефекты могут находиться в разных зарядовых состояниях, т. е. могут принимать или отдавать электрон в зависимости от значения химического потенциала, из-за чего энергии их образования также являются функциями химического потенциала [16]. В работе [17] методами молекулярной динамики рассчитываются энергии вакансий и антиструктурных дефектов в GaAs в разных зарядовых состояниях и при разных значениях химического потенциала. Однако подобные работы по расчету энергетических барьеров при переходе атомов между разными узлами найти не удалось. В данной работе использовались параметры, соответствующие кристаллу GaAs. При этом предполагалось, что антиструктурные дефекты находятся в нейтральном состоянии, что соответствует нелегированному GaAs. Численные значения параметров таковы: энергии дефектов различных типов  $E_{IA} = 5.2$  eV,  $E_{IB} = 5.5$  eV,  $E_{VA} = 2.3$  eV,  $E_{VB} = 2.3$  eV,  $E_{Ab} = E_{Ba} = 0.35$  eV; энергии активации диффузии  $E_{dIA} = 0.15$  eV,  $E_{dIB} = 0.3$  eV,  $E_{dVA} = 1.6$  eV,  $E_{dVB} = 1.75$  eV; период решетки  $a_0 = 5.69$  Å, что соответствует единице концентрации  $n_0 = 2.17 \cdot 10^{22}$  см $^{-3}$ .

На рис. 2 представлены стационарные решения системы уравнений (1) – ((3) при скорости радиационного создания дефектов  $K_0 = 10^{-6}$  dpa/s как функции от  $1/T$ . Концентрация антиструктурных дефектов  $As_{Ga}$  совпадает с концентрацией  $Ga_{As}$ . Из рисунка видно, что концентрация антиструктурных дефектов на несколько порядков превышает концентрации вакансий и междоузельных атомов. Кроме того, концентрация антиструктурных дефектов растет с уменьшением температуры образца.

#### Анализ устойчивости по отношению к неоднородным флуктуациям

В предыдущей части работы было получено, что в бинарном полупроводнике под облучением может накапливаться большое число антиструктурных дефектов. При этом было сделано допущение, что распределение дефектов однородное. Однако, так как концентрация

дефектов в кристалле намного превышает равновесные значения, в системе могут проявиться эффекты самоорганизации, в результате чего однородное распределение дефектов может стать неустойчивым по отношению к развитию периодических структур. В частности, большое число антиструктурных дефектов создают сильные поля деформации кристалла, которые сильно влияют на миграцию точечных дефектов.

Рассмотрим взаимодействие между дефектами детальнее. Запишем энергию дефекта типа  $\alpha$  в виде

$$E_{\alpha}(\mathbf{r}) = E_{\alpha 0} + U_{\alpha}(\mathbf{r}),$$

где  $U_{\alpha}(\mathbf{r})$  – энергия взаимодействия дефекта типа  $\alpha$  с остальными дефектами. В случае неоднородного распределения дефектов эта величина является функцией пространственной координаты. В данной работе будем учитывать взаимодействие только с антиструктурными дефектами, так как их концентрация максимальна. Можно записать

$$U_{\alpha}(\mathbf{r}) = \int U_{\alpha-A_b}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') A_b(\mathbf{r}') dV' + \int U_{\alpha-B_a}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') B_a(\mathbf{r}') dV', \quad (4)$$

где  $U_{\alpha-\beta}(\mathbf{r})$  – энергия парного взаимодействия между дефектами типа  $\alpha$  и  $\beta$ . В кубическом кристалле со слабой анизотропией, если расстояние между дефектами намного больше периода решетки, энергия парного взаимодействия записывается в виде (см. [18])

$$U_{\alpha-\beta}(\mathbf{r}) = \frac{3\Delta V_{\alpha}\Delta V_{\beta}}{8\pi r^3} \left( \frac{K}{C_{11}} \right)^2 (-C_a) [3 - 5(\cos^4 \theta_x + \cos^4 \theta_y + \cos^4 \theta_z)]. \quad (5)$$

Здесь  $C_a = C_{11} - C_{12} - 2C_{44}$ ,  $C_{11}$  и  $K$  – упругие постоянные;  $\Delta V_{\alpha}$  – параметр, характеризующий изменение объема кристалла из-за введения дефекта типа  $\alpha$ ;  $\theta_i$  – угол между вектором  $\mathbf{r}$  и  $i$ -й осью кристалла. Природа такого парного взаимодействия между дефектами – взаимодействие полей упругой деформации кристалла, возникающих вокруг дефектов. Это взаимодействие дальнедействующее и имеет сильно анизотропный характер.

Параметры, входящие в формулу (5), можно найти в литературе. Упругие постоянные GaAs были взяты из [19]:  $C_a = -0.54$  Mbar,  $C_{11} = 1.18$  Mbar,  $K = 0.75$  Mbar. Изменение объема, вызванное внедрением дефекта, в полупроводнике зависит от зарядового состояния дефекта, т. е. от значения химического потенциала. В работе [17] значения этого параметра можно найти для различных дефектов в GaAs:  $\Delta V_{Ia} = 1.1$ ,  $\Delta V_{Ib} = 1.4$ ,  $\Delta V_{Va} = -0.34$ ,  $\Delta V_{Vb} = 0.24$ ,  $\Delta V_{Ab} = 0.075$ ,  $\Delta V_{Ba} = 0.22$ . Следует отметить, что в выбранных безразмерных единицах объем одной ячейки кристалла равен единице. Из приведенных значений и формулы (5) видно, что наиболее сильным является взаимодействие между антиструктурными дефектами  $B_a$  и межузельными атомами. В частности, если радиус-вектор, соединяющий эти дефекты, направлен вдоль одной из осей кристалла, то межузельный атом притягивается к антиструктурному дефекту.

Теперь рассмотрим качественно, почему однородное распределение дефектов может оказаться неустойчивым. Пусть в результате флуктуации в некоторой области кристалла концентрация антиструктурных дефектов увеличится (рис. 3). Процесс диффузии будет стремиться сгладить эту неоднородность и вернуть значение концентрации к стационарному значению. Однако в рассматриваемой системе есть и обратный процесс. Действительно, из-за взаимодействия между дефектами мобильные межузельные атомы будут притягиваться к этой области. В результате в этой области будет проходить больше процессов рекомбинации, чем в случае однородного распределения, и концентрация антиструктурных дефектов будет расти дальше. Таким образом, в системе существует положительная обратная связь, и однородное распределение дефектов будет неустойчивым.

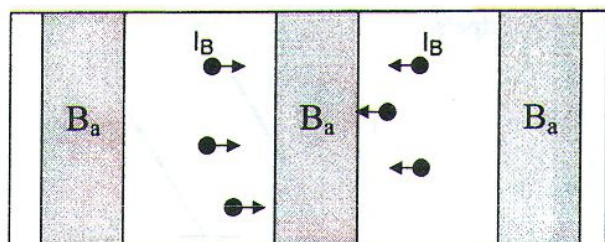


Рис. 3. Качественная картина возникающей положительной обратной связи.

межузельных атомов

$$\frac{\partial I_A}{\partial t} = -\text{div} \left[ D_{I_A} \left( -\nabla I_A - \nabla \frac{U_{I_A}}{k_B T} \right) \right]. \quad (6)$$

Из этой формулы видно, что поток межузельных атомов состоит из двух частей. Первое слагаемое описывает диффузионный поток, направленный против градиента концентрации. Второе слагаемое описывает поток, вызванный взаимодействием между дефектами. Подобную структуру имеют и все остальные слагаемые. Полностью система уравнений (1) – (3), модифицированная для случая неоднородного распределения дефектов, имеет очень громоздкий вид.

Затем в систему уравнений подставляются концентрации дефектов в виде однородных стационарных значений плюс малые неоднородные добавки. Так, концентрация антиструктурных дефектов записывается в виде

$$A_b(r,t) = A_{b0} + \delta A_b \exp(ikr + \lambda t), \quad (7)$$

где  $A_{b0}$  – стационарное значение концентрации антиструктурных дефектов, полученное в первой части этой работы. Неоднородные добавки считаются малыми, и в уравнениях следует пренебречь слагаемыми, квадратичными и более высокой степени по величинам  $\delta X$ . Таким образом мы получим системы однородных линейных уравнений для  $\delta X$ , характеристическое уравнение которой позволяет определить значения  $\lambda(k)$ . Если действительные части всех  $\lambda(k)$  отрицательные, то любая малая добавка к однородному стационарному распределению дефектов экспоненциально затухает со временем (см. (7)). В

этом случае однородное стационарное распределение является устойчивым. Если же у какого-либо значения  $\lambda$  действительная часть положительная, то флуктуации с таким значением  $k$  нарастают со временем, и однородное распределение дефектов не может быть реализовано.

На рис. 4 схематически представлены типичные зависимости  $\lambda(k)$  при различных значениях концентраций дефектов. Расчеты показывают, что все значения  $\lambda(k)$  – действительные. При малых концентрациях дефектов  $\lambda$  монотонно убывает с ростом  $k$ , так как чем больше значение  $k$ , тем неоднородной является добавка и тем быстрее диффузионные потоки уничтожают ее. При увеличении концентрации дефектов положительная обратная связь начинает

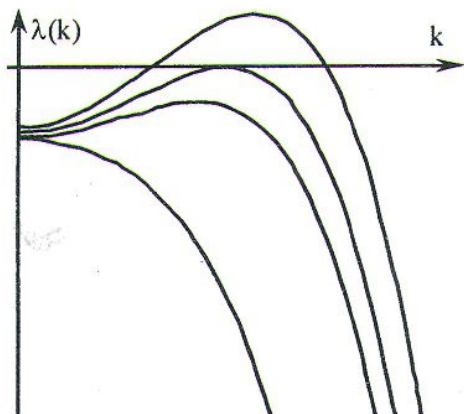


Рис. 4. Типичные зависимости  $\lambda(k)$  при различных значениях концентраций дефектов.

проявляться, в результате чего зависимость  $\lambda(k)$  перестает быть монотонной, а при некотором значении параметров облучения кривая  $\lambda(k)$  пересекает ось  $x$ , т. е. однородное распределение становится неустойчивым. Качественная картина процессов, приводящих к этой неустойчивости, была приведена ранее. Кроме того, можно понять (см. рис. 3), почему положительная обратная связь возникает для флуктуаций с определенным значением  $k$ . Действительно, если значение  $k$  мало, то межузельным атомам необходимо преодолевать большие расстояния, прежде чем достигнуть область с повышенной концентрацией антиструктурных дефектов. В таком случае вероятность того, что процесс рекомбинации произойдет вне этой области, повышается, т.е. положительная обратная связь при малых значениях  $k$  мала. Если же значения  $k$  велики, то возникшая неоднородность слишком быстро уничтожается вследствие процессов диффузии. Из этой качественной картины видно, что значение  $k$ , в котором  $\lambda$  становится положительным, а следовательно и период неоднородного распределения, зависят от параметров взаимодействия дефектов и скоростей диффузии, что является характерным для эффектов самоорганизации.

На рис. 5 приведена область неустойчивости однородного решения на плоскости температуры и интенсивности облучения. В области 1 однородное решение устойчиво, в области 2 – неустойчиво. Кривые, разделяющие эти области, почти параллельны линиям постоянной концентрации антиструктурных дефектов. При температурах и интенсивностях облучения, которые соответствуют области 2, в системе должно образоваться периодическое распределение плотности дефектов (сверхрешетка). Период этой сверхрешетки приблизительно равен 100 постоянным решетки и меняется в зависимости от интенсивности облучения и температуры. Характерное время, за которое образуется сверхрешетка, составляет  $10^5 - 10^6$  с. Кривая на рис. 5 определяет только порядок величин пороговых значений возникновения неустойчивости. Точное значение порога и периода структуры определить трудно из-за отсутствия надежных данных о некоторых параметрах. Следует отметить, что после выключения облучения система должна вернуться к однородному распределению. Однако в рассматриваемой системе при комнатных температурах время установления стационарного состояния становится очень большим, и периодическое распределение дефектов может существовать и после прекращения облучения.

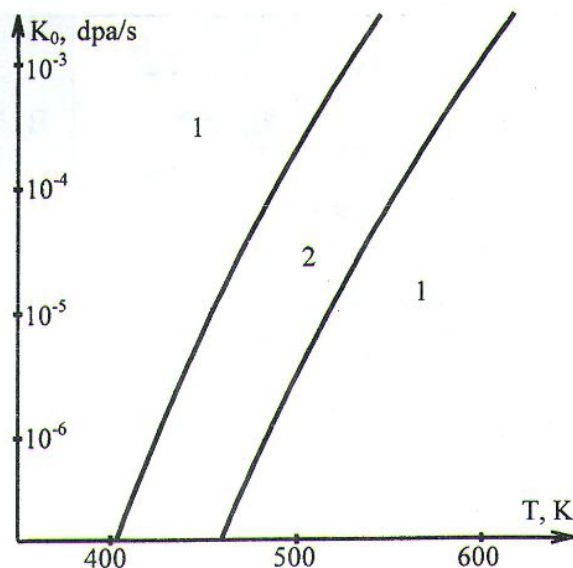


Рис. 5. Области устойчивости в координатах интенсивности облучения и температуры образца. 1 - область устойчивости, 2 - область неустойчивости.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Russell K.C.* Phase stability under irradiation // *Progress in Materials Science.* – 1984. – Vol. 28. – P. 229.
2. *Sugakov V.I.* Lecturers in Synergetics. – Singapore: World Scientific, 1998. – 207 p.
3. *Garner F.A., Brager H.R., Dodd R.A., Lauritzen T.* Ion-induced spinodal-like decomposition of Fe-Ni-Cr invar-alloys // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B* – 1986. – Vol. 16. – P. 244.
4. *Russell K.C., Garner F.A.* Thermal and irradiation-induced phase-separation in Fe-Ni based invar-type alloys // *Met. Trans. A* – 1992. – Vol. 23. – P. 1963.

5. *Khmelevskaya V.S., Malynkin V.G., Solovyev S.P.* Nonequilibrium structures in irradiated metallic alloys // *J. Nucl. Mater.* – 1993. – Vol. 199. – P. 214.
6. *Хмелевская В.С., Малынкин В.Г.* Диссипативные структуры в металлических материалах после облучения и других видов сильного воздействия // *Материаловедение.* – 1998. – № 2. – С. 25.
7. *Sugakov V.I.* A superlattice of defect density in crystal under irradiation // *Effect of Radiation on Materials.* 14th Int. Symp. – Philadelphia: American Society for Testing and Materials, 1989. – P. 510.
8. *Сугаков В.И., Селищев П.А.* Образование периодических диссипативных структур дефектов в легированных кристаллах под облучением // *ФТТ.* – 1986. – Т. 28. – С. 2921.
9. *Михайловский В.В., Расселл К.С., Сугаков В.И.* Образование сверхрешеток плотности дефектов в бинарных соединениях при ядерном облучении // *ФТТ.* – 2000. – Т. 42. – С. 471.
10. *Mikhailovskiy V.V., Russell K.C., Sugakov V.I.* Time and space instabilities in binary alloys at phase transitions under irradiation // *Microstructural Processes in Irradiated Materials,* November 30 – December 4, 1998, Boston. – Materials Research Society, 1999. – P. 667.
11. *Винецкий В.Л., Холодарь Г.А.* Радиационная физика полупроводников. – Киев: Наук. думка, 1979. – 336 с.
12. *Banerjee S., Urban K.* Kinetics of order-disorder transformation in alloys under electron-irradiation // *Phys. Stat. Sol.(a).* – 1984. – Vol. 81. – P. 145.
13. *Mattila T., Nieminen R. M.* Direct Antisite Formation in Electron Irradiation of GaAs // *Phys. Rev. Lett.* – 1995. – Vol. 74. – P. 2721.
14. *Сакалас А., Янушкявичюс З.* Точечные дефекты в полупроводниковых соединениях. – Вильнюс: Мокслас, 1988. – 156 с.
15. *Бублик В.Т., Мильвидский М.Г.* Собственные точечные дефекты, нестехиометрия и микродефекты в соединениях  $A^{III}B^V$  // *Материаловедение.* – 1997. – № 1. – С. 21.
16. *Zhang S.B., Northrup J.E.* Chemical potential dependence of defect formation energies in GaAs: application to Ga self-diffusion // *Phys. Rev. Lett.* – 1991. – Vol. 67. – P. 2339.
17. *Seong H., Lewis L.J.* Tight-binding molecular-dynamics study of point defects in GaAs // *Phys. Rev. B.* – 1995. – Vol. 52. – P. 5675.
18. *Лейбфрйд Г., Бройер Н.* Точечные дефекты в металлах. Введение в теорию. – М: Мир, 1981. – 440 с.
19. *Conrad D., Scheerschmidt K.* Empirical bond-order potential for semiconductors // *Phys. Rev. B.* – 1998. – Vol. 58. – P. 4538.

### УТВОРЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО РОЗПОДІЛУ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У БІНАРНИХ НАПІВПРОВІДНИКАХ

В. В. Михайловський

Розглядається поява нестійкості однорідного стаціонарного розподілу точкових дефектів у бінарних напівпровідниках під опроміненням. Виникнення нестійкості пов'язане з пружною взаємодією між точковими дефектами, що створені опроміненням. Показано, що в таких кристалах за певних умов повинен утворюватися періодичний розподіл дефектів. Чисельні оцінки області існування та параметрів цього періодичного розподілу було зроблено для кристала GaAs.

### THE DEVELOPMENT OF THE PERIODICAL DISTRIBUTION OF POINT DEFECTS IN BINARY SEMICONDUCTORS

V. V. Mykhaylovskyy

An instability of the stationary uniform distribution of point defects in irradiated binary semiconductors is considered. This instability arises due to elastic interaction of point defects created by radiation. It was shown that the periodical distribution of point defects have to be must developed in some cases. The area of existence and the parameters of this periodical distribution were estimated for GaAs.