

О.М. Гонтарук, О.В. Конорева, М.Б. Пінковська, В.П. Тартачник

Моделювання явища самодифузії у монокристалах фосфіду галію

Інститут ядерних досліджень НАН України, пр. Науки 47, м. Київ, 03028, Україна, e-mail: okskon@meta.ua

Розглянуто процеси самодифузії атомів Р та Ga методом молекулярної динаміки. Показано, що міжвузловий атом Р розпочинає свій рух по кристалу при $T = 1$ К, Ga – при $T = 100$ К. Перехід від міжвузлового механізму дифузії до вакансійного для атома фосфору розпочинається при 900 К, для галію – при температурі 500 К. Розраховано коефіцієнт дифузії для атомів P_i та Ga_i .

Ключові слова: фосфід галію, міжвузловий атом, дефект, дифузія, молекулярна динаміка.

Стаття поступила до редакції 03.06.2013; прийнята до друку 15.03.2014.

Вступ

Сучасні комп'ютерні технології дозволяють здійснювати фундаментальні дослідження явищ, недоступних прямим спостереженням. Моделювання складних процесів виявилось перспективним у ядерній фізиці, фізиці твердого тіла, астрономії, медичній діагностиці, неруйнівному контролі структури промислових виробів та ін.

Імітаційний спосіб одержання інформації особливо продуктивний у галузі радіаційної фізики твердотільних об'єктів – він дає змогу співставляти властивості ідеального кристала із характеристиками зразка, в якому присутні дефекти певного виду та концентрації; слідкувати за еволюцією складних порушень структури під впливом зовнішніх факторів, наприклад, температури.

Відомо, що для переважної більшості твердих тіл міжвузлові атоми, ініційовані опроміненням швидкими частками, мігрують до стоків вже при температурі опромінення [1, 2]. Водночас у кристалах фосфіду галію питання термічної стабільності найпростіших дефектів радіаційного походження на сьогодні продовжує залишатися дискусійним.

І. Результати та обговорення

У даній роботі моделювання структурних пошкоджень у монокристалах фосфіду галію здійснювалось методом молекулярної динаміки (МД), в основі якого лежить чисельне інтегрування класичних рівнянь руху атомів при заданих потенціалах міжатомної взаємодії та відомих початкових і граничних умовах [3]. Оптимальним для фосфіду галію є міжатомний потенціал Стіллінджера-Вебера, сформульований для ковалентних кристалів [4 - 6]. Головною особливістю даного потенціалу є простота і доступність параметрів, котрі можуть бути визначеними експериментально.

Потенціал Стіллінджера-Вебера подається у вигляді двочлена, де першим доданком є потенціал, величина якого експоненційно зменшується з відстанню; на відстані a взаємодія "обрізується":

$$U_2 = \epsilon A (B r_{ij}^{-4} - 1) \exp\left\{\left(r_{ij} - a\right)^{-1}\right\}; r_{ij} = \frac{d_{ij}}{S},$$

де d_{ij} – довжина зв'язку між атомами i та j , ϵ – енергія зв'язку між атомами.

Тричленовий член потенціалу має вигляд:

$$U_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = h(r_{ij}, r_{ik}, q_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, q_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, q_{ikj})$$

де q_{ijk} – кут між зв'язками ij та ik ($q_{jik} = 109,47^\circ = -1/3$) та h – функція з параметрами l, g

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \epsilon \lambda \exp\left[\gamma \left(r_{ij} - a\right)^{-1} + \gamma \left(r_{ik} - a\right)^{-1}\right] \left[\cos \theta + \frac{1}{3}\right]^2$$

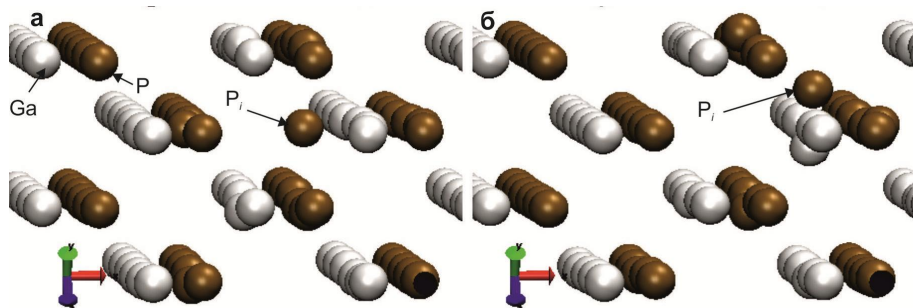


Рис. 1. Рух міжвузлового атома P_i по кристалу при $T = 1$ К: *a* – вихідне положення атома P_i ; *б* – положення міжвузлового атома P_i , яке він зайняв за час $t = 10^{-11}$ с.

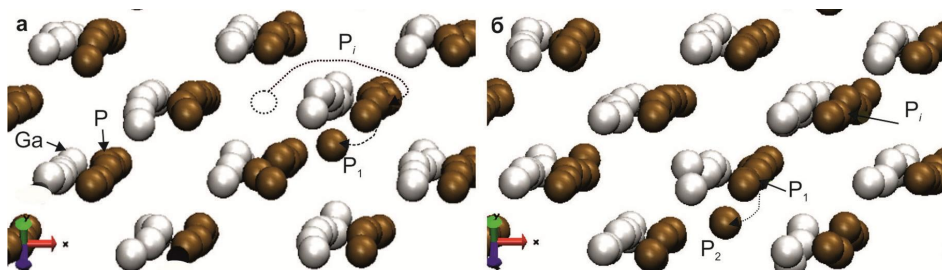


Рис. 2. Рух міжвузлового атома P_i по кристалу при $T = 900$ К за час $t = 10^{-11}$ с: *a* – міжвузловий атом P_i заміщує атом P_1 (перше заміщення); *б* – міжвузловий атом P_i заміщує атом P_2 (друге заміщення).

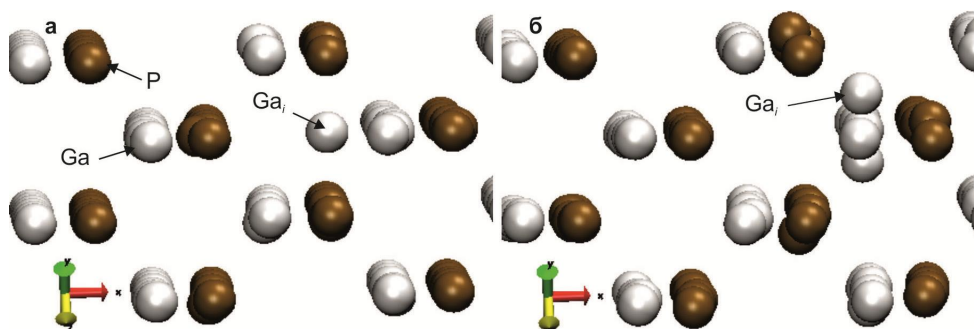


Рис. 3. Рух міжвузлового атома Ga_i по кристалу при $T = 100$ К: *a* – вихідне положення Ga_i ; *б* – положення міжвузлового атома Ga_i , яке він зайняв за час $t = 10^{-11}$ с.

Параметри A , B , I та g підбираються таким чином, щоб задовольнити емпіричним даним по структурі, енергії та властивостях кристала. Їхні величини для GaP наведено в роботі [5].

Обчислення проводилось із використанням програми LAMMPS, розробленої при Національній лабораторії Сандія (США). Процес моделювання поведінки дефекта під впливом температури полягав у здійсненні ряду послідовних операцій над зразком.

На першому етапі в ідеальну ґратку GaP, яка містила 8000 атомів, вводився міжвузловий атом Ga_i чи P_i . За час $t_1 = 10^{-12}$ с кристал нагрівався до потрібної температури і витримувався при ній протягом $t_2 = 10^{-11}$ с. Спостереження за рухом атома тривало при незмінній температурі, відтак зразок охолоджувався до 0 К, і розпочинався новий цикл при температурі, вищій від попередньої.

Було виявлено, що вже при $T = 1$ К міжвузловий атом фосфору здатний переміщуватись по кристалу (рис. 1а, б). Підвищення температури зразка до

$T = 900$ К приводить до виникнення двох актів заміщення у підґратці фосфору (рис. 2а, б).

Атом Ga_i виявляється значно інертнішим від P_i ; він розпочинає переміщення по міжвузлях при $T = 100$ К (рис. 3а, б). Заміщення у підґратці галію відбувається при $T = 500$ К (рис. 4а, б.). Трикратне заміщення здійснюється при $T = 1600$ К.

Всі зіткнення, які супроводжуються заміщеннями, відбуваються у власній підґратці. Отже, процес самодифузії у складній сполуці повинен протікати у межах тієї підґратки, до якої належить атом.

Одержаний нами результат співпадає з передбаченнями, висловленими у роботах [7, 8], зробленими на основі аналізу можливої поведінки міжвузлових атомів в опромінених кристалах.

Перехід від міжвузлового механізму дифузії до вакансійного для атома фосфору розпочинається при $T = 900$ К; для галію – при температурі $T = 500$ К.

Коефіцієнт дифузії D обох міжвузлових атомів

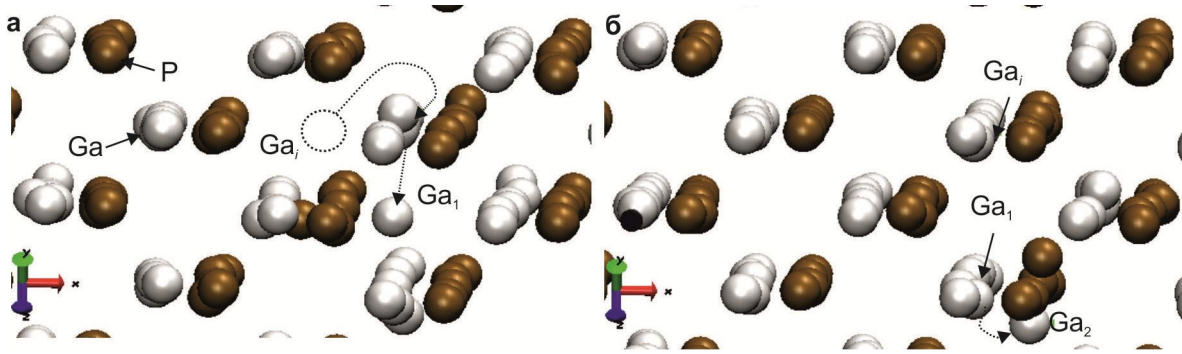


Рис. 4. Рух міжвузлового атома Ga_i по кристалу при $T = 500\text{K}$ за час $t = 10^{-11}\text{c}$: *a* – міжвузловий атом Ga_i заміщує атом Ga_1 (перше заміщення); *b* – міжвузловий атом Ga_1 заміщує атом Ga_2 (друге заміщення).

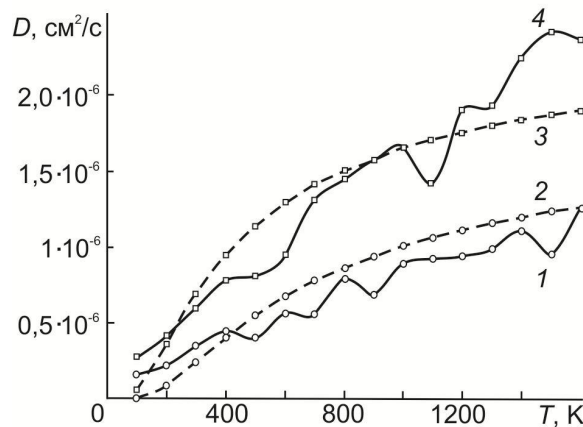


Рис. 5. Температурна залежність коефіцієнтів самодифузії міжвузлових атомів Ga_i та P_i . Метод МД: 1 – міжвузловий атом Ga_i ; 2 – міжвузловий атом Ga_i ; 3 – міжвузловий атом P_i ; 4 – міжвузловий атом P_i .

для кожної з температур можна розрахувати, визначаючи середньоквадратичні зміщення атома [9]:

$$D = \frac{\sum_{i=1}^N (\bar{X}_i^2 + \bar{Y}_i^2 + \bar{Z}_i^2)}{6Nt},$$

де N – кількість міжвузлових атомів, t – час, який необхідний для здійснення атомних скачків. У нашому випадку $N = 1$.

На рис. 5 показані температурні залежності коефіцієнтів самодифузії обох міжвузлових атомів Ga_i , P_i . Криві Арреніуса, побудовані шляхом узгодження з даними, одержаними методом МД, дають можливість визначити дифузійні параметри Ga_i та P_i – величину передекспоненційного множника D_0 та енергію активації самодифузії E_A . Вони виявились рівними $D_0^{P_i} = 2,396 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$; $D_0^{Ga_i} = 1,834 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$; $E_A^{P_i} = 0,0323 \text{ eV}$; $E_A^{Ga_i} = 0,052 \text{ eV}$, і значно меншими для параметрів самодифузії для GaP, які приводяться у роботі [10] ($D_0 = 2 \text{ cm}^2/\text{c}$; $E_A = 4,5 \text{ eV}$). Причина розбіжності

полягає в тому, що самодифузія у твердих тілах є результат міграційного руху власних атомів зразка, енергія активації E_A якого є сумою двох енергій – енергії утворення вакансії E_V та енергії міграції E_M , необхідної для подолання атомом міжатомних бар'єрів. E_V , звичай, є великою.

Висновок

Застосування методу молекулярної динаміки для кристала фосфіду галію, який містить міжвузлові атоми, показало, що активна дифузія P_i починається вже при $T = 1 \text{ K}$. Отже, атоми проникнення P_i , створені бомбардуванням швидкими частинками, є нестійкими дефектами навіть при гелієвій температурі. Міграція Ga_i розпочинається при $T = 100 \text{ K}$.

Одержано величини дифузійних констант для P_i та Ga_i : $D_0^{P_i} = 2,396 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$; $D_0^{Ga_i} = 1,834 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$; $E_A^{P_i} = 0,0323 \text{ eV}$; $E_A^{Ga_i} = 0,052 \text{ eV}$.

- [1] М.А. Эланго, Элементарные неупругие радиационные процессы (Наука, Москва, 1988).
- [2] Ж. Бургуэн, М. Ланно, Точечные дефекты в полупроводниках (Мир, Москва, 1985).
- [3] А.А. Назаров, Р.Р. Мулюков, Атомистическое моделирование материалов, наноструктур и процессов нанотехнологии (РИО Баш ГУ, Уфа, 2010).

- [4] F.H. Stillinger, T.A. Weber. Phys. Rev. B31 (8), 5262 (1985).
- [5] M. Ichimura, Phys. Stat Sol. (a) 153, 431 (1996).
- [6] C.I. Ribeiro-Silva, J.P. Rino, G.V. Goncalves, A. Picinin, J. Phys.: Condens. Matter. 23, 1 (2011).
- [7] А.И. Случинская, Основы материаловедения полупроводников (Мир, Москва, 2002).
- [8] С.С. Горелик, М.Я. Дашевский, Материаловедение полупроводников и металловедение (Металлургия, Москва, 1973).
- [9] Ч. Уэрт, Р. Томсон, Физика твердого тела (Мир, Москва, 1969).
- [10] Lei Wang, J.A. Wolk, L. Hsu, E.E. Haller, J.W. Erickson, M. Cardona, T. Ruf, J.P. Silveira, F. Briones, Appl. Phys. Lett. 70(14), 1831 (1997).

О.М. Hontaruk, О.В. Konoreva, М.В. Pinkovska, V.P. Tartachnyk

Simulation of Self-Diffusion Effect in Gallium Phosphide Monocrystals

Institute for Nuclear Research of NASU, 47, Nauky Av., Kyiv, 03028, Ukraine

The processes of self-diffusion of P and Ga atoms by molecular dynamics method were considered. Shown that interstitial P atoms starts its movement through the crystal at $T = 1$ K, Ga – at $T = 100$ K. The transition from interstitial diffusion mechanism to the vacancy for P atom starts at 900 K, for Ga – at 500 K.

Diffusion constants for P_i and Ga_i atoms were calculated.

Keywords: gallium phosphide, interstitial atom, defect, diffusion, molecular dynamic.