

---

---

# НАНОТЕХНОЛОГИИ, НАНОСТРУКТУРЫ, КВАНТОВЫЕ ЯВЛЕНИЯ. НАНОЭЛЕКТРОНИКА. ПРИБОРЫ НА КВАНТОВЫХ ЭФФЕКТАХ

---

---

## ОСОБЕННОСТИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ФОРМИРОВАНИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

В. Е. Гусаков

*ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, gusakov@ifitp.bas-net.by*

### ВВЕДЕНИЕ

Развитие микроскопических (квантовых) методов расчета коэффициента диффузии атомов и процессов дефектообразования в наноструктурных полупроводниковых материалах, нанокристаллах, наноструктурах представляет не только фундаментальный интерес, но имеет и большое практическое значение. Это обусловлено тем, что практически все методы управления свойствами кристаллов полупроводников, процессы дефектообразования в условиях термических и/или радиационных воздействий, а также большинство технологических процессов связано с контролируемыми или не контролируемыми диффузионными процессами. Диффузия атомов в кристаллах очень часто происходит в экстремальных условиях: высокие температуры, давление, градиенты напряжений, высокие напряженности встроенных электрических полей. Это существенно затрудняет, делает чрезвычайно дорогостоящим или практически невозможным проведение экспериментальных исследований, и в данном случае коэффициент диффузии не только не известен, но даже порой трудно предсказать его качественное поведение. В случае нанокристаллов ситуация оказывается еще более сложной. Действительно, в недавно выполненных экспериментальных работах по легированию нанокристаллов [1] отмечается, что в ряде случаев легирование наноструктурного материала оказалось практически невозможным. Например, Мп не может быть введен в наноструктурированный CdSe, в то время как объемная растворимость Мп в обычных кристаллах достигает 50 %. Для наноструктурного материала было введено представление о самоочищении нанокристаллов, хотя физические причины, приводящие к такому самоочищению, неясны. Экспериментальные исследования процесса диффузии и дефектообразования в нанокристаллах и наноструктурных материалах практически отсутствуют вообще, поэтому существенно возрастает роль теоретических методов анализа.

В данной работе представлены результаты последовательного микроскопического (квантово-химического) расчета, коэффициента диффузии и энергии образования собственных точечных дефектов в нанокристаллах ковалентных полупроводников (Si, Ge).

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ПРОЦЕССА ДИФФУЗИИ

Наиболее общее выражение для коэффициента диффузии может быть получено методом моделирования случайных блужданий атома на  $n$ -мерной решетке. В этом случае коэффициент диффузии имеет следующий вид:

$$D = \frac{d^2 N_{et}}{2d_s} \Gamma, \quad (1)$$

где  $\vec{a}$  – длина элементарного (единичного) прыжка атома;  $\bar{N}_{et}$  – число эквивалентных траекторий, выходящих из данной точки прыжка;  $d_s$  – размерность пространства;  $\Gamma$  – число прыжков в единицу времени. В процессе диффузионного прыжка атому приходится преодолевать потенциальный барьер (туннельными процессами в рассматриваемом ниже случае мы пренебрегаем). Для случая системы, состоящей из  $N$  атомов и совершающей активационный переход, величина  $\Gamma$  может быть вычислена на основании теории скоростей реакций [2] и имеет вид

$$\Gamma = \frac{1}{2\pi} \frac{\prod_{i=0}^N \lambda_i^{(o)}}{\prod_{i=1}^N \lambda_i^{(b)}} \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где  $\Delta E_a$  – величина активационного барьера;  $k_B$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура;  $\lambda_i^{2(o,b)}$  – собственные значения матрицы

$$K_{ij} = \partial^2 U_{eff} / \partial f_i \partial f_j, \quad (3)$$

где  $f_i$  – внутренние координаты атомов, нормированные на массу;  $U_{eff}$  – потенциальная энергия, как функция внутренних координат; индексы (o) и (b) соответствуют вычислению собственных значений в области локального минимума и седловой точки потенциальной функции, соответственно. Как показано нами ранее [3], число эквивалентных траекторий и величина барьера зависят от числа атомов, вовлеченных в процесс диффузии. Реализуемый процесс определяется максимумом вероятности, определяемой следующим выражением:

$$P_i \propto i \left(\frac{\Delta\tau}{\tau}\right)^{i-1} \exp\left(-\frac{\Delta E(i)}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $\tau$  и  $\Delta\tau$  – период формирования оптимальной конфигурации атомов для диффузионного перехода и время жизни данной конфигурации (обычно отношение  $\Delta\tau/\tau$  существенно меньше единицы);  $i$  – число атомов в оптимальной конфигурации.

Таким образом, коэффициент диффузии определяется следующими микроскопическими параметрами:  $d$  – длина элементарного (единичного) прыжка атома;  $N_{et}$  – число эквивалентных траекторий, выходящих из данной точки прыжка;  $d_s$  – размерность пространства;  $\Delta E_a$  – величина активационного барьера;  $\lambda_i^{2(o,b)}$  – собственные значения матрицы  $K_{ij} = \partial^2 U_{eff} / \partial f_i \partial f_j$ . Наиболее последовательный и прямой расчет данных микроскопических параметров может быть выполнен в рамках методов квантовой химии.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Расчет микроскопических параметров коэффициента диффузии в нанокристаллах проводился в кластерном приближении. Кластерное приближение адекватно отражает структурные свойства нанокристалла. Действительно, в данном приближении могут быть учтены релаксация структуры внешней части нанокристалла и взаимодействия нанокристаллов друг с другом и другими молекулярными структурами. Более того, рассматривая достаточно большой кластер, мы должны получить диффузионные параметры, близкие к параметрам, наблюдаемым в монокристаллах. Данный предельный переход позволил контролировать адекватность используемой модели для описания микроскопического процесса диффузии. Кластер строился следующим образом. В идеальной решетке кремния (германия) выбирался произвольный атом, и вокруг него радиусом 8.6–20 Å строилась сфера. Все атомы кремния (германия), попавшие в данную сферу, входили в исходный кластер. Все оборванные связи Si–Si (Ge – Ge) на границе сферы насыщались атомами водорода. Равновесное положение атомов водорода находилось путем минимизации полной энергии кластера при варьировании координат атомов водорода. Расчет полной энергии кластера проводился методами молекулярной механики (MM2), методом Хартри – Фока приближения NDDO (PM3, PM5) и *ab initio* (LDA, программная реализация SIESTA). В зависимости от использованного метода расчета полной энергии размер кластера составлял до 500 атомов ( $D_{max} \sim 40 \text{ \AA}$ , PM5). Коэффициент диффузии рассчитывался для атомов, сильно (ковалентно) связанных с кристаллической решеткой (междоузельный атом кислорода  $O_i$ ), и атомов имеющих слабую связь с кристаллической решеткой (молекула водорода  $H_2$ ). Прежде всего, нами были рассчитаны коэффициенты диффузии  $O_i$  и  $H_2$  в кластерах, со структурой близкой к структуре идеального кристалла. В таблице представлены рассчитанные и экспериментальные (для кристаллов Si и Ge) значения активационного барьера и предэкспоненциального фактора. Наблюдается хорошее согласие теоретических и экспериментальных значений коэффициентов диффузии.

**Активационный барьер и предэкспоненциальный фактор  
для диффузии междоузельного атома кислорода и междоузельной  
молекулы водорода в нанокристаллах кремния и германия**

	Si		Ge	
	$D_0, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{act}, \text{eV}$	$D_0, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$\Delta E_{act}, \text{eV}$
$O_i$	0.28 (0.13)	2.59 (2.53)	0.39 (0.4)	2.05 (2.076)
$H_2$	$7.5 \cdot 10^{-4} ((2.6 \pm 1.5) \cdot 10^{-4})$	0.79 – 0.83 (0.78 ± 0.05)	$6.5 \cdot 10^{-4}$	0.58 – 0.63

В скобках – экспериментальные значения [4–7].

Для определения энергии образования пары Френкеля нами определялась полная равновесная энергия нанокристалла  $E_{tot}^{\circ}$  путем минимизации по координатам всех атомов. Далее рассчитывалась энергия данного нанокристалла с вакансией  $E_{oi}^{\circ}(Vacancy)$  и междоузельным атомом  $E_{oi}^{\circ}(Interstitial)$ . Обратим внимание, что полная энергия  $E_{oi}^{\circ}(Vacancy)$  и  $E_{oi}^{\circ}(Interstitial)$  рассчитывалась минимизацией по-

ложения атомов, попавших в шар радиусом  $5 \text{ \AA}$ , построенный вокруг данного дефекта. Используя рассчитанные значения полных энергий, мы можем записать выражение для энергии формирования пары Френкеля  $E_F$ :

$$E_F = 2 E_{tot}^v - E_{tot}^v(Interstitial) - E_{tot}^v(Vacancy). \quad (5)$$

В данном случае нет необходимости проводить учет когезионной энергии кристалла, поскольку число атомов в составном кластере не изменяется. Очевидно, что нет и кулоновского взаимодействия между вакансией и междоузельным атомом, поскольку они рассчитываются в разных кластерах.

Рассчитанная энергия образования пары Френкеля в нанокристалле кремния (с равновесным параметром решетки) равна  $E_F = 4.05 \text{ эВ}$ . Полученное значение энергии образования разделенной пары Френкеля  $E_F$  хорошо согласуется с экспериментальными результатами по определению коэффициента самодиффузии собственных дефектов в кристаллах кремния [8, 9].

Из полученных результатов следует, что энергия образования пары Френкеля и коэффициент диффузии атомов в нанокристаллах ковалентных полупроводников (Si, Ge) с размерами  $\geq 2 \text{ нм}$  и незначительной реконструкцией поверхностных связей близки к данным параметрам в монокристаллах.

Следует, однако, обратить внимание, что при синтезе наноструктурного материала может наблюдаться существенная реконструкция образующих его нанокристаллов. Выполненные расчеты показали, что в случае нанокристаллов ковалентных полупроводников со свободной поверхностью происходит существенное изменение длин связей атомов не только на поверхности, но и в объеме нанокристалла. Изменение длин связей в нанокристалле, по сравнению с длинами связей в идеальном кристалле, должно приводить к существенному изменению коэффициента диффузии атомов и энергии образования собственных дефектов. Для анализа процессов образования собственных дефектов и диффузии атомов в наноструктурном материале нами было рассчитано влияние всестороннего сжатия (растяжения) нанокристалла на величину коэффициента диффузии и энергию образования собственных дефектов. Проведенное моделирование показало, что всестороннее сжатие (растяжение) существенно изменяют величину диффузионного барьера  $\Delta E_a$  и в исследуемом интервале изменений межатомных расстояний  $\Delta E_a$  описывается линейной зависимостью

$$\Delta E_a(P) / \Delta E_a(0) = 1 + \gamma \cdot P, \quad (6)$$

где  $P$  – гидростатическое давление. Рассчитанные значения коэффициента  $\gamma$  имеют следующие значения:  $\gamma(\text{H}_2) = (0.92 + 0.35) 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ ,  $\gamma(\text{O}_i) = -(1.69 \pm 0.1) 10^{-11} \text{ Па}^{-1}$ . Энергии образования разделенной пары Френкеля, вакансии и междоузельного атома в нанокристаллах с реконструкцией поверхности также существенно изменяются по сравнению с энергией образования для идеального кристалла (рис. 1).

Полученные результаты дают возможность описать основные особенности диффузионных процессов в нанокристаллах и наноструктурных материалах. При формировании наноструктурного материала возможна реализация следующих случаев:

- Усредненная постоянная решетки ( $a_{eff}$ ), рассчитанная на основании анализа длин связей нанокристалла, близка к постоянной решетки идеального кристалла. Степень реконструкции поверхности нанокристалла мала (оборванные связи поверхностных атомов могут быть насыщены атомами водорода или молекулами с водо-

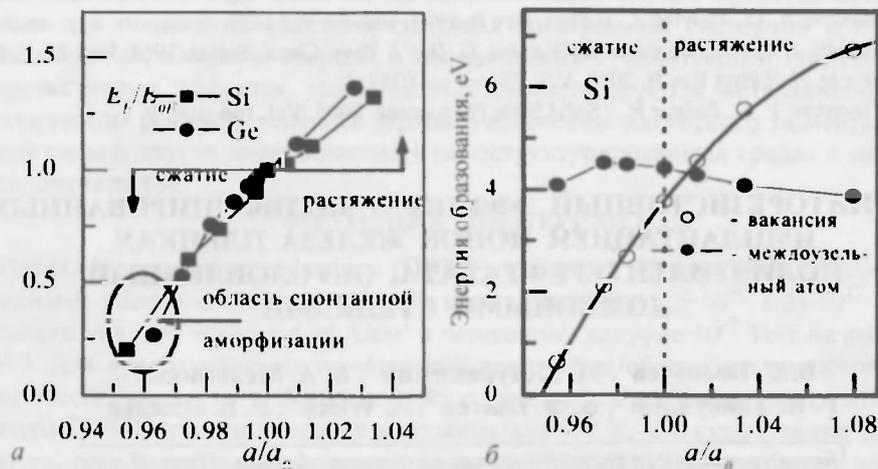


Рис. 1. Зависимость энергии образования пары Френкеля (а), вакансии и междоузельного атома (б) в нанокристаллах кремния и германия в зависимости от всестороннего сжатия нанокристалла

родными связями). В данном случае коэффициент диффузии атомов (дефектов) в нанокристалле будет близок к коэффициенту диффузии в кристаллах. Коэффициенты предельной растворимости атомов будут близки к значениям для монокристаллического материала.

- Эффективная постоянная решетки изменяется в объеме нанокристалла. В центре нанокристалла постоянная решетки ( $a_{eff}$ ) близка к кристаллической. При переходе к поверхности ( $a_{eff}$ ), может как возрастать (растяжение внешней области нанокристалла), так и уменьшаться (сжатие внешней области нанокристалла). В данном случае в объеме нанокристалла формируется *градиент коэффициента диффузии* и коэффициент диффузии атомов (дефектов) в нанокристалле будет существенно отличаться от коэффициента диффузии в монокристалле. Так, например, в поверхностной области сжатия нанокристалла коэффициент диффузии атома (дефекта), образующего ковалентные связи с атомами нанокристалла, будет значительно выше, чем в монокристалле. Поэтому процесс диффузии атомов (дефектов) будет протекать в поверхностной области нанокристалла. Атомы (дефекты) из объема будут диффундировать к поверхности нанокристалла. В этом и состоит «эффект самоочистения» нанокристаллов, наблюдаемый в ряде случаев экспериментально [1]. Коэффициенты предельной растворимости атомов будут ниже значений, наблюдаемых для монокристаллического материала. Для атомов (дефектов), слабо связанных с атомами нанокристалла, будет наблюдаться обратный процесс – диффундирующий атом будет захватываться объемом нанокристалла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Erwin S. C., Zu L., Hafel M. I. et al. // Nature. 7 July 2005. Vol. 4369. P. 94.
2. Gusakov V. // J. Phys.: Condens. Matter. 2005. Vol. 17. P. S2285 // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 108–109. P. 413.
3. Gusakov V., Belko V. I., Dorozhkin N. N. // Solid State Phenomena, 2008. Vol. 131–133. P. 271.
4. Mikkelsen J. C. // Matter. Res. Soc. Symp. Proc. 1986. Vol. 59. P. 19.

5. Markevich, V. P., Suezava, M., Murin, L. I. // Materials Science and Eng. B. 1999. Vol. 58. P. 26.
6. Johnson, N. M., Herring, C. // Phys. Rev B. 1991. Vol. 43. P. 14297.
7. Corbett, J. W., McDonald, R. S., Watkins, G. D. // J. Phys. Chem. Solids. 1964. Vol. 25. P. 873.
8. Bracht, H. // Phys Rev B. 2007. Vol. 75. art. no. 035211.
9. Voronkov, V. V., Falster R. // Solid State Phenomena. 2005. Vol. 108–109. P. 1.

## МАГНИТОРЕЗИСТИВНЫЙ ЭФФЕКТ В МОДИФИЦИРОВАННЫХ ИМПЛАНТАЦИЕЙ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА ПЛЕНКАХ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА, ОБУСЛОВЛЕННЫЙ ДОМЕННЫМИ СТЕНКАМИ

В. С. Волобуев<sup>1</sup>, М. Г. Лукашевич<sup>1</sup>, А. А. Мельников<sup>3</sup>,  
Р. И. Хайбуллин<sup>2</sup>, В. Ф. Валеев<sup>2</sup>, А. Wieck<sup>3</sup>, В. Б. Оджаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, [vlasname@gmail.com](mailto:vlasname@gmail.com)

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт Российской академии наук

<sup>3</sup>Ruhr University, Germany

### ВВЕДЕНИЕ

Модификация электрофизических свойств полимеров с помощью имплантации ионов металла приводят к изменению их проводимости от величин, характерных для хороших изоляторов, до значений, близких тем, которые имеют полупроводниковые материалы и даже металлы [1, 2]. Особый интерес представляет изучение магнитотранспортных характеристик полимеров, модифицированных имплантацией ионов магнитных металлов. При дозе имплантации, превышающей предел растворимости металла в матрице полимера, в модифицированном слое начинается зарождение металлических магнитных наночастиц, их последующий рост и агломерация [3, 4]. В зависимости от дозы и плотности тока имплантации содержание металла в виде частиц в имплантированном слое может колебаться от нескольких единиц до нескольких десятков атомных процентов. В этом случае радиационно-индуцированные механизмы проводимости, обусловленные процессами карбонизации, будут иметь место наряду с механизмами транспорта заряда, обусловленными легированием магнитным металлом, а наличие электронов проводимости в модифицированном слое проявится в формировании магнитных характеристик такой системы. Все это позволяет реализовать механизмы переноса заряда, обусловленные как межкластерным туннелированием (прыжками), так и диффузионным движением электронов при достижении перехода диэлектрик-металл. С другой стороны, постепенное увеличение концентрации магнитной компоненты приводит к магнитному перколяционному переходу от диамагнитного состояния к ферромагнитному через суперпарамагнетизм формирующихся магнитных наночастиц. При этом в гранулированных конденсированных средах с магнитным упорядочением наблюдается широкий спектр магнитных микроструктур и связанных с этим метастабильных состояний, приводящих к сложным для описания явлениям переноса заряда вследствие наличия рассеяния на доменных стенках [5]. Последнее приводит к эффектам тренировки: а именно зависимости как магнитных, так и магнитотранспортных свойств таких сред от магнитной предыстории.