

УДК 621.315.592

Рост фрактальных кластеров лития в германии

© С.В. Булярский, В.В. Светухин[¶], О.В. Агафонова, А.Г. Гришин, П.А. ИльинУльяновский государственный университет,
432700 Ульяновск, Россия

(Получена 12 октября 2000 г. Принята к печати 24 января 2001 г.)

Исследуется кинетика роста кластеров лития в германии. Предложена теория, обобщающая теорию Хэма и позволяющая описывать рост фрактальных кластеров. Показано, что кластеры лития в германии характеризуются фрактальной геометрией, а их фрактальная размерность равна 2.4.

Введение

Малый радиус атомов лития обуславливает их большую диффузионную подвижность в решетке германия, поэтому распад пересыщенного твердого раствора наблюдается при относительно низких температурах [1,2]. Ассоциация атомов лития между собой приводит к возникновению кластеров в виде сетки, межатомное расстояние в которой очень близко к межатомному расстоянию в металлическом литии. Однако какой бы размер ни имел кластер, он отличается от металлического лития, так как включает в себя атомы германия.

Кластеризация приводит к уменьшению концентрации мономеров. Данную зависимость обычно принято описывать в рамках теории распада твердых растворов Хэма с помощью уравнения Авраами–Хэма [3,4]:

$$\frac{N(t) - N_E}{N(0) - N_E} = \exp\{-Kt^n\}, \quad (1)$$

где $N(t)$ — концентрация мономеров, N_E — равновесная концентрация мономеров, константа n определяется геометрией кластеров, K — константа, зависящая от концентрации центров зарождения, степени пересыщения раствора и коэффициента диффузии мономеров.

Эта теория использовалась для описания кластеризации лития в работе [2], при этом считалось, что скопления имеют сферическую геометрию, что соответствует $n = 3/2$. Иная ситуация наблюдается в работе [1], где показано, что на начальной стадии распада $n = 2$, а на конечной $n = 1$, т.е. показатель n изменяется со временем.

В связи с этим в настоящей работе для объяснения кинетики распада твердого раствора лития в германии используется более общая теоретическая модель, предложенная в работе [5], которая хорошо описывает и другие случаи распада твердых растворов, в частности, кислорода в кремнии.

Анализ экспериментальных данных по кинетике роста кластеров Li в Ge

Для анализа были взяты экспериментальные данные по распаду твердого раствора Li в Ge из работ [1] и [2]. На рис. 1 точками приведены кинетические кривые,

построенные на основе экспериментальных данных обеих работ в координатах, линеаризующих уравнение (1). Тангенс наклона данных кинетических кривых в соответствии с уравнением (1) должен быть равен показателю n . Обратим внимание, что уравнение Хэма (1) справедливо для постоянного значения показателя степени n , однако из рис. 1 видно, что в действительности n изменяется со временем. Следовательно, с помощью теории Хэма можно описать лишь асимптотически начальный ($n = 2$) и конечный ($n = 1$) этапы распада твердого раствора. Таким образом, теория Хэма не описывает экспериментальные данные на всем временном интервале процесса. Выявившееся изменение n со временем можно легко вычислить численным дифференцированием экспериментальных данных

$$n(t) = \frac{d}{d(\lg(t))} \left(\lg \left(\ln \frac{N(0) - N_E}{N(t) - N_E} \right) \right). \quad (2)$$

На рис. 2 точками показаны результаты вычисления $n(t)$ по экспериментальным данным работ [1,2].

Покажем, что для описания экспериментальных данных лучше пользоваться не полуэмпирическим выраже-

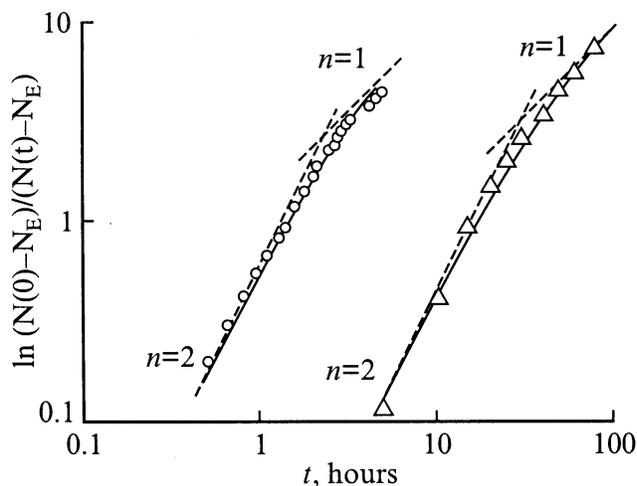


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации атомов лития в германии: треугольники — данные работы [1] (отжиг при 33°C), кружки — данные работы [2] (отжиг при 59°C). Пунктирные линии — асимптоты начального и конечного этапов роста с $n = 2$ и $n = 1$ соответственно, сплошные линии — численные решения уравнения (3) при $d = 2.4$.

[¶] E-mail: slava@sv.uven.ru

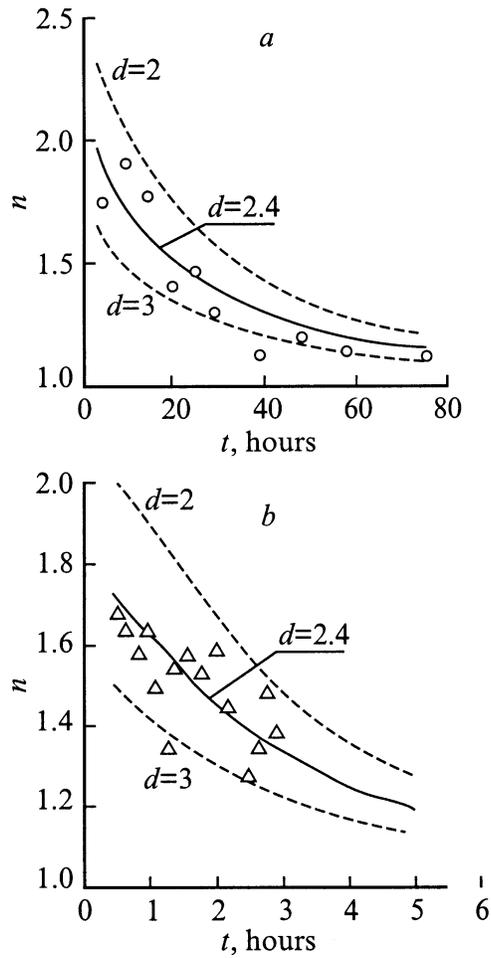


Рис. 2. Изменение показателя n при отжиге лития в германии: a — по данным работы [1] (отжиг при 33°C), b — по данным работы [2] (отжиг при 59°C). Кружки и треугольники — экспериментальные данные; линии — численное решение уравнения (3) для разных d .

нием Авраами–Хэма (1), а численным решением точного дифференциального уравнения, соответствующего модели роста преципитатов или кластеров на центрах зарождения с концентрацией N_C , предложенного нами в работе [5]:

$$\frac{dN(t)}{dt} = -k_D N_C^{(d-1)/d} (N(t) - N_E) \times \{N(0) + mN_C - N(t)\}^{1/d}, \quad (3)$$

где d — размерность скопления (для сферических скоплений $d = 3$, для дискообразных $d = 2$), m — число частиц в данном центре зарождения; $k_D = 4\pi D b$, D — коэффициент диффузии мономеров; b — величина порядка расстояния между частицами в скоплении.

Асимптоты уравнения (3) при малых и больших временах дают выражения, из которых вытекает теория Хэма. Начальный и конечный этапы распада описываются

следующими выражениями соответственно:

$$\frac{N(t) - N_E}{N(0) - N_E} = \exp \left\{ -N_C \left\{ (d-1)/d \right. \right. \\ \left. \left. \times [N(0) - N_E]^{1/d} k_D t \right\}^{d/(d-1)} \right\}, \quad (4)$$

$$N(t) - N_E = A \exp \left\{ -N_C^{(d-1)/d} \right. \\ \left. \times [N(0) + mN_C - N_C]^{1/d} k_D t \right\}. \quad (5)$$

Уравнение (4) дает уравнение Хэма (1) при $d/(d-1) = n$. Следовательно, из данного уравнения могут быть получены все частные результаты теории Хэма, например, при $d = 2$ для скоплений в виде диска и при $d = 3$ для сферических скоплений. Подробное описание получения асимптотических выражений дается в работе [5].

Напомним, что выражения (4) и (5) являются лишь асимптотическими, а для описания всего процесса распада необходимо пользоваться дифференциальным уравнением (3), в котором геометрию скопления характеризует параметр d .

Нами был произведен подбор параметра d методом наименьших квадратов, который показал, что экспериментальные кривые из работ [1] и [2] описываются наилучшим образом при $d = 2.4$, причем удается удовлетворительно описать как данные из работы [1], так и данные из работы [2] (см. рис. 2). Такой результат позволяет утверждать, что мы имеем дело с фрактальными кластерами, размерность которых 2.4.

Для детального исследования геометрии кластеров лития в германии было проведено моделирование процесса кластеризации методом Монте-Карло. Точная природа центров зарождения кластеров лития неизвестна, однако существует предположение, что ими могут быть комплексы: вакансия–литий или вакансия–кислород–литий [1].

Межузельные атомы в решетке типа алмаза могут занимать три положения: тетрагональное междоузлие (T -конфигурацию), гексагональное (H -конфигурацию), а также конфигурацию "атом на связи" (B -конфигурацию). Моделирование методом Монте-Карло было проведено для каждой из конфигураций.

Была реализована следующая модель. Пространство разбивалось на ячейки. Каждая ячейка соответствовала месту, на котором может находиться атом лития, при этом учитывалась геометрия кристалла германия. Ячейки в решетке Ge случайным образом заполнялись атомами лития; в центре пространства размещался центр зарождения кластера. Каждая частица (атом лития) может совершать случайные блуждания до тех пор, пока она не соприкоснется с кластером. Частицы отражаются от границы пространства и между собой не взаимодействуют.

Для кластера, имеющего фрактальную геометрию, существует следующая связь между радиусом сферы R , проведенным из центра кластера, и числом частиц i

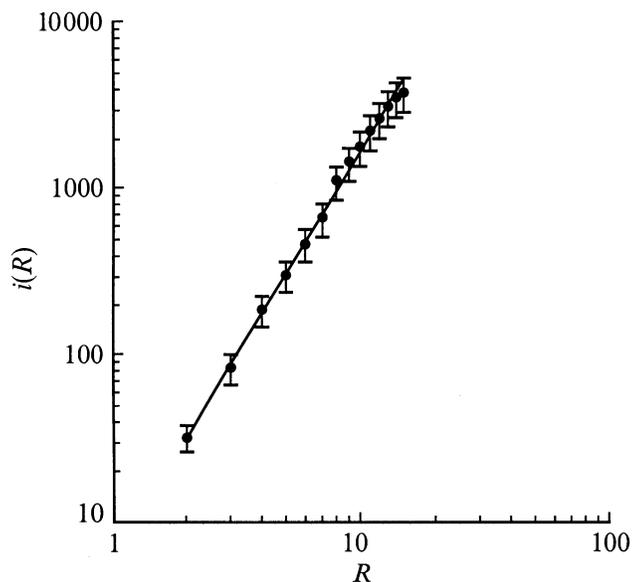


Рис. 3. Зависимость числа частиц i кластера внутри сферы с радиусом R . Точки — моделирование методом Монте-Карло, линия — аппроксимация степенной зависимостью, $d = 2.43 \pm 0.03$.

внутри нее [6]: $R \sim i^d$. Если построить зависимость $\ln R$ от $\ln i$, то по тангенсу наклона полученной прямой можно определить фрактальную размерность кластера. Результаты, полученные методом Монте-Карло, носят случайный характер, поэтому необходимо проводить усреднение по нескольким реализациям случайного процесса.

Результаты моделирования для случая, когда межузельные атомы находятся в T - и H -конфигурации, демонстрируются на рис. 3. Наклон данной прямой позволяет найти фрактальную размерность кластеров, полученных при моделировании методом Монте-Карло. Было найдено, что для кластеров, образованных из атомов, находящихся в T - и H -конфигурации, $d = 2.43 \pm 0.03$. Для кластеров, образованных из атомов в B -конфигурации, $d = 2.13 \pm 0.03$.

Полученные значения хорошо согласуются с размерностью, найденной из кинетических кривых по распаду пересыщенного твердого раствора лития в германии.

Необходимо добавить, что использование дифференциального уравнения (3) позволяет определить среднее число частиц в кластере

$$\langle i(t) \rangle = \frac{N(0) - N(t)}{N_C}, \quad (6)$$

которое для кластеров Li в Ge при достаточно больших временах получается порядка $9 \cdot 10^5$ частиц. Функцию распределения кластеров по размерам можно получить в гауссовом приближении из уравнения Фоккера-Планка [5]:

$$C(i, t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi w^2(t)}} \exp \left[-\frac{(i - \langle i(t) \rangle)^2}{2w^2(t)} \right], \quad (7)$$

где $w(t)$ — дисперсия распределения, определяемая уравнением

$$\frac{d(w^2)}{dt} = k_D(N(t) + N_E)(\langle i(t) \rangle + m)^a + 2w^2 k_D(N(t) - N_E)a(\langle i(t) \rangle + m)^{a-1}. \quad (8)$$

Таким образом, описание данных с помощью решения дифференциального уравнения (3) является не только более точным, но и более информативным, чем описание данных полуэмпирическим выражением Авраами-Хэма (1).

Проведенные нами исследования показали, что в ходе распада твердого раствора лития в германии образуются фрактальные кластеры. Полученные результаты вполне закономерны, так как фрактальная геометрия описывает природные объекты точнее, чем математические идеализации типа сферы или диска.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 01-00209 и № 01-00283.

Список литературы

- [1] В.И. Фистуль. *Распад пересыщенных полупроводниковых твердых растворов* (М., Металлургия, 1977).
- [2] Б.И. Болтакс. *Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках* (Л., Наука, 1961).
- [3] F.S. Ham. *J. Phys. Chem. Sol.*, **6**, 335 (1958).
- [4] F.S. Ham. *J. Appl. Phys.*, **30**, 1518 (1959).
- [5] С.В. Булярский, В.В. Светухин, О.В. Приходько. *ФТП*, **33**, 1281 (1999).
- [6] Б.М. Смирнов. *Физика фрактальных кластеров* (М., Наука, 1991).

Редактор Н.М. Колчанова

Fractal lithium clusters growth in germanium

S.V. Bulyarskii, V.V. Svetukhin, O.V. Agafonova, A.G. Grishin, P.A. Il'in

Ul'yansovsk State University,
432700 Ul'yansovsk, Russia

Abstract Kinetics of lithium cluster growth in germanium is studied. A theory that generalizes the Ham theory and allows to describe the fractal cluster growth is proposed. The lithium clusters in germanium are shown to be characterized by a fractal geometry, their fractal dimension being equal to 2.4.