

Лекція №7

Дифузія атомів на поверхні кристалу: модель впорядкованого та неупорядкованого решіткового газу.

Наявність чужорідних атомів (далі адатомів) на поверхні твердого тіла істотно змінює його характеристики. Наприклад, адсорбція на поверхнях тугоплавких металів навіть незначної кількості (частки моношару) атомів лужних металів може зменшити роботу виходу на декілька електрон-вольт. У цьому випадку термо- чи автоемісійні струми збільшуються на декілька порядків. Це явище використовується в практичних цілях.

Можна також додати, що ріст кристалів, кінетика двовимірних фазових переходів, перебіг хімічних реакцій (зокрема, каталітичних) тощо визначаються міграцією атомів по поверхні. Ще один фактор, пов'язаний з можливістю створення на поверхнях штучних структур (наприклад, польових транзисторів), характерні розміри яких знаходяться в нанометровому діапазоні, також сприяв зростанню інтересу до процесів поверхневої дифузії. Поверхнева дифузія, яка відбувається значно швидше, ніж об'ємна, може істотно зменшити час деградації таких малих об'єктів.

Швидкість переміщення адатомів по поверхні істотно залежить від глибини потенціальних мінімумів, утворених атомами підкладки. Характер цього процесу визначається співвідношенням енергій адатом-адатомної (а-а) взаємодії та взаємодії адатомів з підкладкою (а-п). Якщо енергія а-а взаємодії (φ) істотно перевищує висоту потенціального рельєфу підкладки (E_a), то у випадку відштовхувальної а-а взаємодії адатоми намагатимуться відійти один від одного на максимальну відстань, утворюючи на поверхні

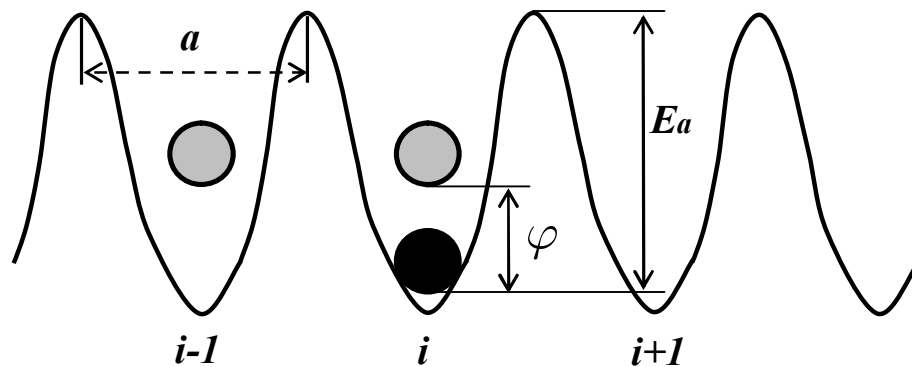


Рис. 1. Одновимірний потенціальний рельєф. Для переходу одинокій частинці (чорний кружок в i -му мінімумі) у вільний $i+1$ -ий мінімум необхідно подолати активаційний бар'єр E_a . Якщо ж у $i-1$ -му мінімумі знаходиться частинка (сірий кружок) і існує відштовхувальна а-а взаємодія φ , то активаційний бар'єр зменшується до величини $E_a - \varphi$.

гексагональну структуру. Далі розглянемо протилежну ситуацію, показану на рис. 1, при якій $E_a > \varphi$. Тут наявність близьких сусідів збільшує ймовірність подолання активаційного бар'єру. З метою математичної формалізації процесу міграції вважатимемо, що $E_a \gg T$. Тоді частинки перебуватимуть протягом довгого часу в мінімумах потенціальної енергії (пронумерованих на рис. 1 числами $\dots i-1, i, i+1 \dots$) і лише інколи “перестрибуватимуть” у сусідні незаповнені мінімуми. Стан такої системи задається числами заповнення n_i , де кожне з чисел n_i дорівнює 1 чи 0 в залежності від того чи є частинка в i -му мінімумі ($n_i = 1$), чи відсутня ($n_i = 0$). Періодична структура мінімумів, в яких можуть перебувати частинки, утворює двовимірну решітку. Таку систему називають моделлю решіткового газу. Як правило, вважають, що в одному вузлі може знаходитись не більше однієї частинки.

Заповнення вузлів змінюється з часом. Щоб знайти коефіцієнт дифузії, потрібно детально описати переміщення адатомів, стан яких в будь-який момент задається набором чисел заповнення n_i . Зміна з часом величин n_i визначається рівнянням балансу:

$$n_i(t + \Delta t) - n_i(t) = -\Delta t \sum_j [\nu_{ij} n_i (1 - n_j) - \nu_{ji} n_j (1 - n_i)], \quad (1)$$

де ν_{ij} ймовірність переходу частинки з вузла i у найближчий вузол j за одиницю часу; інтервал часу Δt беруть значно більшим, ніж тривалість стрибка τ , проте значно меншим, ніж час перебування у вузлі $(\nu_{ij})^{-1}$.

Виконання критерію $(\nu_{ij})^{-1} \gg \tau$, який можна назвати наближенням миттєвих стрибків, є необхідною умовою коректного опису міграції адатомів на основі моделі решіткового газу.

Коефіцієнт дифузії невзаємодіючих частинок.

Коли взаємодія між частинками відсутня, то $\nu_{ij} = \nu_{ji} \equiv \nu$. Тоді, поділивши обидві частини (1) на Δt , одержимо:

$$\frac{n_i(t + \Delta t) - n_i(t)}{\Delta t} = -\sum_j \nu (n_i - n_j). \quad (2)$$

Нехай густина адатомів на поверхні є плавною функцією, що змінюється на масштабах, значно більших за a . Тоді можна усереднити (2) по інтервалу часу τ_D , який значно більший за $(\nu_{ij})^{-1}$, але протягом якого середнє заповнення вузлів майже не зміниться. Таке усереднення позначимо тильдою, наприклад, \tilde{n}_i . Після цього рівність (2) можна записати у вигляді

$$\frac{\partial \widetilde{n}_i(t)}{\partial t} = -\sum_j \nu(\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j), \quad (3)$$

де член у лівій частині вже можна замінено на похідну по часу. Далі розглянемо найпростіший випадок квадратної решітки. Переходячи до звичніших позначень

$$\widetilde{n}_i = n(\vec{r}_i), \quad \widetilde{n}_j = n(\vec{r}_i + \vec{a}_j), \quad (4)$$

де $\vec{a}_j = a\vec{e}_j$, $j = x, y$, \vec{e}_j - одиничний вектор у напрямку x чи y , одержимо для правої частини (4):

$$-\sum_j \nu(\widetilde{n}_i - \widetilde{n}_j) = -\nu\{n(\vec{r}_i) - n(\vec{r}_i - \vec{a}_x) - n(\vec{r}_i + \vec{a}_x) + n(\vec{r}_i) - n(\vec{r}_i - \vec{a}_y) - n(\vec{r}_i + \vec{a}_y)\} = \nu a^2 \left(\frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} \right) n(\vec{r}_i) \equiv D\Delta n(\vec{r}_i), \quad (5)$$

де $D = \nu a^2$ - коефіцієнт дифузії адатомів. Отже рівняння дифузії невзаємодіючих частинок має вигляд:

$$\frac{\partial n(\vec{r}_i, t)}{\partial t} = D\Delta n(\vec{r}_i, t). \quad (6)$$

Коефіцієнт дифузії взаємодіючих частинок: взаємодія найближчих сусідів.

Механізм впливу взаємодії адатомів на ймовірності перескоків пояснено для одновимірного випадку на рис. 1. Якісна картина у двовимірній системі буде такою ж. Якщо у першому випадку енергія активації стрибка з i -го в $i+1$ - й мінімум зменшується на величину φn_{i-1} , то у двовимірному - потрібно враховувати вплив усіх найближчих сусідів. Тому зміна енергії активації завдяки а-а взаємодії має вигляд

$$\varphi \sum_j n_j \equiv \varepsilon_i, \quad (7)$$

де, як і раніше, вузли i, j - найближчі сусіди. При активаційному механізмі перескоків

$$\nu_{ij} = \nu_0 e^{-(E_A - \varepsilon_i)} \equiv \nu e^{\varepsilon_i},$$

(8) (величини E_A, ε_i тут і далі задані в одиницях T) ймовірності стрибків з вузла i у вузол j і в зворотному напрямку вже не можна вважати однаковими: $\nu_{ij} \neq \nu_{ji}$. Оскільки тепер частота перескоків також залежить від чисел заповнення n_l , то процедура усереднення по часу ускладнюється. Якщо час усереднення дуже великий (прямує до нескінченності), то

усереднення фізичних величин по часу еквівалентне усередненню по рівноважному розподілу, заданому функцією

$$\rho = \exp\{\Omega + \mu N_a - E\}, \quad (9)$$

де Ω - великий термодинамічний потенціал, μ - хімічний потенціал (задані в одиницях T), $N_a = \sum_i n_i$ - повна кількість адатомів, $E = \frac{1}{2} \varphi \sum_{i,j} n_i n_j$ -

енергія системи. Якщо ж час усереднення τ_D , такий, що рівновага встановлюється лише між близькими вузлами, то таку систему можна описувати локально рівноважним розподілом. Можна очікувати, що явний вираз для відповідної функції розподілу $\tilde{\rho}$ буде подібним до (9), але хімічний потенціал не константа, а плавна функція координати

$$\tilde{\rho} = \exp\{\tilde{\Omega} + \sum_i \mu_i n_i - E\}. \quad (10)$$

Різниця $\tilde{\rho} - \rho \equiv \delta\rho$, що характеризує неоднорідність розподілу адатомів, у випадку $|\delta\mu| \ll 1$ має вигляд:

$$\delta\rho \approx \rho \left(\tilde{\Omega} - \Omega + \sum_i \delta\mu_i n_i \right). \quad (11)$$

Обидва розподіли ρ і $\tilde{\rho}$ нормовані на одиницю:

$$\sum_{\{n_i\}} \rho = \sum_{\{n_i\}} \tilde{\rho} = 1. \quad (12)$$

Сума по $\{n_i\}$ означає суму по двох значеннях кожної змінної n_i : $\sum_{\{n_i\}} \equiv \sum_{n_i=0}^1$.

З рівності (12) видно, що $\sum_{\{n_i\}} \delta\rho = 0$. Тоді, враховуючи (11), одержимо

$\tilde{\Omega} = \Omega - \sum_i \delta\mu_i n$, де середнє значення чисел заповнення вузлів дорівнює

$n = \sum_{\{n_i\}} \rho n_i \equiv \langle n_i \rangle$, де сума береться і по усіх вузлах, і по числах їх

заповнення. Кутові дужки означають усереднення по рівноважній функції розподілу ρ .

Підставляючи знайдену величину $\tilde{\Omega}$ в (11), знайдемо значення $\delta\rho$:

$$\delta\rho = \rho \sum_i \delta\mu_i (n_i - n). \quad (13)$$

Тепер зв'язок між $\delta\mu_i$ та $\delta n_i \equiv \tilde{n}_i - n$ задається виразом:

$$\delta n_i = \sum_{l, \{n_l\}} \rho \delta \mu_l n_i (n_l - n) \equiv \sum_l \delta \mu_l \langle n_i (n_l - n) \rangle. \quad (14)$$

Як видно з (14), між величинами δn_i та $\delta \mu_l$ існує нелокальний зі'язок.

Очевидно, що коли відстань між вузлами i, l прямує до нескінченності, то середнє $\langle n_i (n_l - n) \rangle$ дорівнює добутку середніх $\langle n_i \rangle \langle n_l - n \rangle$ і дорівнює нулю. Ненульовий внесок у суму по l дадуть члени з близькими значеннями i та l (відстань $i-l$ менша або ж порядку радіуса міжчастинкової кореляції, зумовленою а-а взаємодією). Якщо характерні довжини неоднорідності розподілу частинок значно більші за радіус кореляції, то істотний внесок в (14) дадуть лише значення $\delta \mu_l \approx \delta \mu_i$. Після заміни $\delta \mu_l$ на $\delta \mu_i$ одержимо $\delta n_i \approx \delta \mu_i \sum_l \langle n_i (n_l - n) \rangle = \delta \mu_i \sum_l \langle (n_i - n)(n_l - n) \rangle = \delta \mu_i \langle \delta N_A^2 \rangle / N$, де $\langle \delta N_A^2 \rangle = \sum_{i,l} \langle (n_i - n)(n_l - n) \rangle$ - середньоквадратична флуктуація кількості адатомів на поверхні, N - кількість вузлів. Отже,

$$\delta n_i = \delta \mu_i \langle \delta N_A^2 \rangle / N = \frac{\partial n}{\partial \mu} \delta \mu_i, \quad (15)$$

де враховано, що $\langle \delta N_A^2 \rangle = \frac{\partial \bar{N}_a}{\partial \mu} |_{\nu, T}$ (див. попередні розділи). Співвідношення (15) є досить очікуваним. Його можна було б записати відразу, припустивши, що між величинами μ і n існує локальна залежність $\mu_i = \mu(n_i)$. Ми ж одержали вираз (15), припустивши, що густина адатомів є плавною функцією координат.

Тепер, коли відоме співвідношення між $\delta \mu_i$ і δn_i , можна одержати замкнуте рівняння для еволюції δn_i . З цією метою усереднимо (1) по локально рівноважному розподілу (10). В результаті одержимо

$$\frac{\partial \delta n_{\vec{i}}(t)}{\partial t} = -\nu \sum_{\vec{l}, \vec{j}} \delta \mu_{\vec{l}} \left\langle (n_{\vec{l}} - n) \left(e^{\varepsilon_{\vec{l}}} n_{\vec{l}} h_{\vec{l}+\vec{j}} - e^{\varepsilon_{\vec{l}+\vec{j}}} n_{\vec{l}+\vec{j}} h_{\vec{l}} \right) \right\rangle, \quad (16)$$

де $\vec{i} = \vec{r}_i, \vec{l} = \vec{r}_l, \vec{j} = \vec{a}_j, h_{\vec{k}} = 1 - n_{\vec{k}}$.

В просторово однорідній системі переміщення частинок між найближчими вузлами не залежить від номера вузла та напрямку переміщення. Тоді

$$\left\langle e^{\varepsilon_{\vec{l}}} n_{\vec{l}} h_{\vec{l}+\vec{j}} - e^{\varepsilon_{\vec{l}+\vec{j}}} n_{\vec{l}+\vec{j}} h_{\vec{l}} \right\rangle = 0. \quad (17)$$

Отже, в (16) $(n_{\vec{l}} - n)$ можна замінити на $n_{\vec{l}}$. Подальший розгляд значно спрощується, якщо використати співвідношення

$$\left\langle e^{\varepsilon_{\vec{l}}} n_{\vec{l}} n_{\vec{i}} h_{\vec{i}+\vec{j}} \right\rangle = e^{\mu} \left\langle n_{\vec{l}} h_{\vec{i}} h_{\vec{i}+\vec{j}} \right\rangle, \quad (18)$$

де $\vec{l} \neq \vec{i}$. Щоб одержати (18), потрібно врахувати явний вигляд функції рівноважного розподілу (9).

Якщо $\vec{l} = \vec{i} + \vec{j}$, то і ліва, і права частини (18) дорівнюють нулю оскільки $n_{\vec{i}+\vec{j}} h_{\vec{i}+\vec{j}} = 0$. У цьому випадку відповідний член не дає внеску у праву частину (16). Якщо виконується співвідношення (18), то всі члени суми по \vec{l} (за винятком тих, де $\vec{l} = \vec{i}, \vec{i} + \vec{j}$) скорочуються. Отже, сума в правій частині (16) дорівнює

$$e^{\mu} \sum_{\vec{j}} \left(\delta\mu_{\vec{i}} - \delta\mu_{\vec{i}+\vec{j}} \right) \left\langle h_{\vec{i}} h_{\vec{i}+\vec{j}} \right\rangle. \quad (19)$$

При одержанні (19) використана тотожність $n_{\vec{i}} n_{\vec{i}} \equiv n_{\vec{i}}$.

Розкладаючи $\delta\mu_{\vec{i}+\vec{j}} = \delta\mu(\vec{r}_i + \vec{a}_j)$ в ряд по малих значеннях \vec{a}_j з точністю до квадратичних членів і замінюючи $\delta\mu_i$ на $\frac{\partial\mu}{\partial n} \delta n_i$ (див. рівність (15)), одержимо для квадратної решітки рівняння дифузії (15.6), в якому коефіцієнт дифузії дорівнює

$$D = \nu a^2 \frac{\partial\mu}{\partial n} e^{\mu} \langle h_0 h_1 \rangle, \quad (20)$$

де $\langle h_0 h_1 \rangle$ - ймовірність того, що будь-які два сусідні вузли рівноважної системи є незаповненими. Легко переконатись, що значення $\langle h_0 h_1 \rangle$ дорівнює h^2 , коли відсутня взаємодія між адатомами. У випадку притягання між адатомами, наслідком якого є коряляція в заповненні близьких вузлів, значення $\langle h_0 h_1 \rangle$ стає більшим за h^2 . У випадку відштовхування - меншим.

Перехід до звичайних одиниць, де хімічний потенціал має розмірність енергії, здійснюється заміною μ на μ/T . Після цього коефіцієнт дифузії набуває вигляду

$$D = \nu a^2 \frac{1}{T} \frac{\partial\mu}{\partial n} e^{\mu/T} \langle h_0 h_1 \rangle \equiv \nu a^2 \frac{\partial}{\partial n} \left(e^{\mu/T} \right) \langle h_0 h_1 \rangle. \quad (21)$$

Значення усіх фізичних величин, що входять в (21), можна легко знайти методом Монте Карло, використовуючи, наприклад, відомий алгоритм Метрополіса.

Підсумовуючи, зазначимо, що при одержанні виразу для коефіцієнта дифузії не використовувалось наближення слабкої взаємодії. В той же час вважалось, що кореляція в розташуванні частинок зникає при їх віддаленні одна від іншої. Останнє припущення не завжди виконується. В розглянутому нами випадку, коли значення n близьке до $\frac{1}{2}$, то при низьких температурах система впорядковується: в ній відбувається фазовий перехід другого роду. Заповнені і незаповнені вузли чергуються, тобто на поверхні утворюється структура, що нагадує шахову дошку (“антиферромагнітне” впорядкування). У цьому випадку існує далекоюсяжна кореляція в заповненості окремих вузлів, і вираз (21) вже не дає правильного значення для коефіцієнта дифузії.

Далі розглянемо дифузію у впорядкованій системі.

Вплив антиферромагнітного впорядкування на міграцію адатомів.

Знову розглянемо квадратну решітку, враховуючи сильну а-а взаємодію. Коли кількість адатомів вдвічі менша кількості вузлів, то при температурі $T = 0$ ($\varphi = \infty$) утвориться структура, що нагадує шахову дошку. Коли збільшувати температуру, то в цій структурі почнуть з’являтися “дефекти”. Це незаповнені вузли в майже заповненій підрешітці та заповнені вузли в майже порожній підрешітці (див рис. 2). Ці два типи дефектів виділені на рисунку квадратами. Будемо позначати наявність дефекта в i -му вузлі майже заповненої підрешітки символом n_i^v , де індекс v означає вакансію (vacancy); число n_i^v дорівнює 1 або 0, коли такий дефект є, чи його немає. Подібним чином наявність частинки в i -му вузлі майже порожньої підрешітки будемо позначати числом n_i^e , де індекс e означає надлишкову (excessive) частинку; n_i^e дорівнює 1 або 0, коли такий дефект є, чи його немає в i -му вузлі.

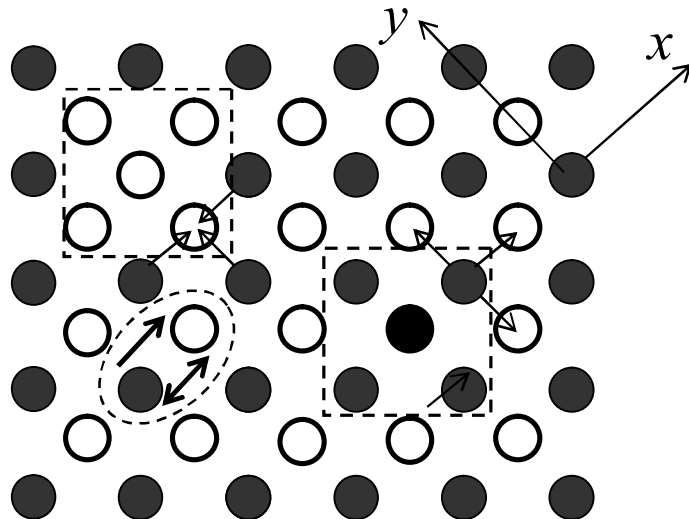


Рис. 2. Чорні кружки показують заповнені вузли, незафарбовані – незаповнені. Незаповнений вузол у майже заповненій підрешітці утворює дефект типу вакансії. Він показаний пунктирними прямими вгорі зліва. Заповнений вузол у майже порожній підрешітці утворює дефект типу “надлишковий атом”. Він показаний пунктирними прямими справа внизу.

Якщо загальна кількість адатомів N_A не дорівнює $N/2$, то крім дефектів теплової природи з’являться додаткові. Для середніх значень обох типів дефектів виконується умова:

$$n^e - n^v = 2 \left(n - \frac{1}{2} \right), \quad (22)$$

де $n = \frac{N_A}{N}$. Її можна легко одержати, врахувавши, що загальна кількість адатомів (N_A) дорівнює кількості дефектів у майже порожній підрешітці ($n^e \frac{N}{2}$), до якої потрібно додати кількість адатомів у майже заповненій підрешітці ($\frac{N}{2} - n^v \frac{N}{2}$). Прирівнявши N_A до згаданої суми і поділивши обидві частини на $N/2$, одержимо умову (22). Щоб знайти кількість дефектів обох типів як функцію N , необхідне додаткове рівняння, яке пов’язувало б величини n^e і n^v . Це можна легко зробити, припустивши, що:

- (а) система є рівноважною (тобто, описується розподілом (9));
- (б) кількість дефектів є невеликою ($n^e, n^v \ll 1$).

Тоді конфігурацію, обведену квадратом на рис. 2 справа внизу, можна описувати функцією локально рівноважного розподілу ρ_i^e , яка має такий вигляд

$$\rho_i^e = c e^{\mu n_i - 4\varphi n_i}, \quad (23)$$

де c - нормувальна константа, величина $4\varphi n_i$ - енергія взаємодії адатома, що знаходиться в i -му вузлі, з оточенням. Це оточення вважається незмінним, оскільки вузли, що є найближчими до i -го, є завжди заповненими. Тоді константа c знаходиться з умови

$$\sum_{\{n_i\}} \rho_i^e = 1, \quad (24)$$

з якої одержимо

$$c = \left(e^{\mu - 4\varphi} + 1 \right)^{-1}. \quad (25)$$

Середнє значення ймовірності знайти частинку в i -му вузлі дорівнює

$$n^e = \sum_{\{n_i\}} \rho_i^e n_i = e^{\mu-4\varphi} / (e^{\mu-4\varphi} + 1). \quad (26)$$

Оскільки $n^e \ll 1$, то з виразу (15.26) випливає, що $e^{\mu-4\varphi} \ll 1$, і тоді

$$n^e \approx e^{\mu-4\varphi}. \quad (27)$$

Аналогічні міркування щодо дефекту іншого типу (відповідна конфігурація обведена квадратом на рис. 2 зліва вгорі) дають можливість одержати значення n^v . Воно дорівнює

$$n^v \approx e^{-\mu}. \quad (28)$$

Добуток величин, заданих формулами (15.27) і (15.28), дорівнює:

$$n^e n^v = e^{-4\varphi}. \quad (29)$$

Тепер можна з двох рівнянь (22) і (29) знайти обидві величини n^e і n^v . Для цього підставимо значення $n^e = n^v + 2\left(n - \frac{1}{2}\right)$ в (29) і з одержаного

квадратного рівняння знайдемо n^v , а потім і n^e . Ці величини дорівнюють

$$n^{v,e} = \mp \left(n - \frac{1}{2} \right) + \sqrt{\left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + e^{-4\varphi}}. \quad (30)$$

Якщо дефектів мало, то опис їх міграції буде таким же, як і у випадку невзаємодіючого решіткового газу. Коефіцієнт дифузії можна знайти по аналогії з розглядом, що описується формулами (1-6). Проте існує і певна відмінність у механізмі елементарних переміщень. Якщо раніше елементарне переміщення частинки здійснювалось одним стрибком на відстань, що дорівнює постійній решітки, то елементарне переміщення дефекта відбувається в результаті двох скорельованих стрибків. Пояснимо це на прикладі.

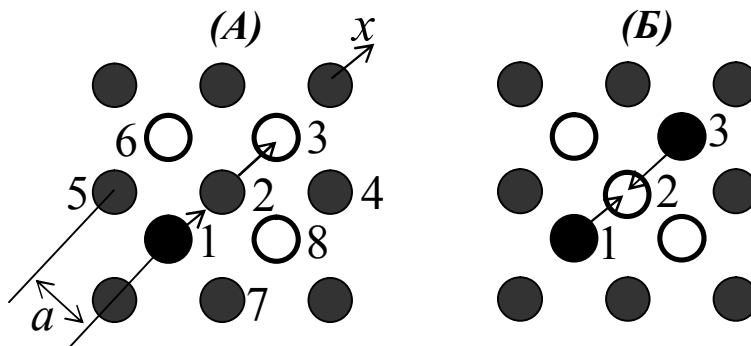


Рис. 3. На рис. (А) показано надлишкову частинку у вузлі 1. Вона не може переміщуватися, оскільки сусідні вузли заповнені. Якщо ж з її оточення частинка 2 переміщується в 3 (з ймовірністю ve^φ за одиницю часу), то

створюється конфігурація, показана на рис. (Б). Кожна з частинок у вузлах 1 і 3 знаходиться в оточенні трьох сусідів, внаслідок чого відповідні енергії активації зменшуються на 3φ . Тому така конфігурація існує дуже короткий час і з ймовірністю, близькою до $\frac{1}{2}$, кожна з частинок в 1 і 3 може перейти у вузол 2. Якщо це частинка з вузла 3, то конфігурація (Б) повертається до конфігурації (А) і після таких двох скорельованих стрибків ніяких змін на поверхні не відбулося. Якщо ж частинка з вузла 1 переходить до вузла 2, то нова конфігурація відрізняється від старої тим, що дефект перемістився з 1 в 3, тобто на дві постійні решітки ($2a$).

Якби існували лише стрибки в напрямку x , то по аналогії із ситуацією, описаною формулами (1-6), ми б одержали коефіцієнт дифузії, що дорівнює $2\nu e^\varphi a^2$. Відмінність цієї величини від коефіцієнта дифузії, що входить в рівняння (6), зумовлена двома факторами. Перший - це те, що ймовірність стрибка на відстань $2a$ дорівнює $\frac{1}{2}\nu e^\varphi$ (див. пояснення під рис. 3). Другий - це збільшення довжини стрибка дефекту до $2a$, квадрат якої входить в коефіцієнт дифузії.

Щоб знайти всю величину коефіцієнта дифузії, потрібно врахувати інші шляхи переміщення дефекту в напрямку x . Це такі пари скорельованих стрибків:

$$\begin{aligned} 2 \rightarrow 6 \text{ з наступним } 1 \rightarrow 2; \\ 5 \rightarrow 6 \text{ з наступним } 1 \rightarrow 5; \\ 2 \rightarrow 8 \text{ з наступним } 1 \rightarrow 2; \\ 7 \rightarrow 8 \text{ з наступним } 1 \rightarrow 7. \end{aligned}$$

Кожна пара таких стрибків відбувається з ймовірністю $\frac{1}{2}\nu e^\varphi$ (такою ж, як і стрибки в одному напрямку). Проте дефект переміщується вздовж осі x лише на одну постійну решітки a . Кількість різних шляхів переміщення дефекту на одну постійну решітки дорівнює 4. Врахування двох типів стрибків дає повну величину коефіцієнта дифузії D^e надлишкових частинок:

$$D^e = 4\nu e^\varphi a^2. \quad (31)$$

Відповідне рівняння дифузії має вигляд:

$$\frac{\partial \delta n^e(\vec{r}, t)}{\partial t} = D^e \Delta \delta n^e(\vec{r}, t). \quad (32)$$

Дифузія вакансій описується аналогічним рівнянням

$$\frac{\partial \delta n^v(\vec{r}, t)}{\partial t} = D^v \Delta \delta n^v(\vec{r}, t), \quad (33)$$

в якому $D^v = 4\nu a^2$. Як бачимо, дифузія вакансій відбувається в e^φ раз повільніше, ніж дифузія надлишкових частинок.

Основною ідеєю нашого розгляду є те, що перенос адатомів на поверхні з антиферомагнітним впорядкуванням здійснюється лише завдяки міграції дефектів. Стрибки адатомів з майже заповненої підрешітки в майже порожню, показані овалом зліва внизу на рис. 2, неефективні, оскільки після кожного з них частинки дуже швидко повертаються на попереднє місце внаслідок сильної взаємодії з оточенням. Такі пари сильно скорельованих стрибків мають назву в літературі flip-flop jumps (стрибки туди й назад).

Тому, використовуючи рівняння (32), (33), можна записати наступний вираз для зміни концентрації адатомів:

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = \frac{1}{2} (D^e \Delta \delta n^e - D^v \Delta \delta n^v), \quad (34)$$

де

$$\delta n(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} (\delta n^e(\vec{r}, t) - \delta n^v(\vec{r}, t)). \quad (35)$$

З (29) одержимо, що для локально рівноважного розподілу дефектів виконується співвідношення:

$$n^v \delta n^e + n^e \delta n^v = 0. \quad (36)$$

З двох лінійних рівнянь (35) і (36) можна виразити δn^e і δn^v через δn :

$$\delta n^e = \frac{2n^e \delta n}{n^e + n^v}, \quad \delta n^v = -\frac{2n^v \delta n}{n^e + n^v}. \quad (37)$$

Підставляючи їх в (34), одержимо рівняння дифузії

$$\frac{\partial \delta n}{\partial t} = D \Delta \delta n, \quad (38)$$

де коефіцієнт дифузії D задається виразом

$$D = \frac{D^e n^e + D^v n^v}{n^e + n^v}. \quad (39)$$

Він схожий на коефіцієнт амбіполярної дифузії в напівпровідниках, де аналогами двох типів дефектів є електрони і дірки. Значення D^e значно більше, ніж D^v . Тому в області, де превалюють надлишкові частинки ($n > 1/2$), коефіцієнт дифузії істотно перевищує його значення в області, де $n < 1/2$. Перехід (crossover) від вакансійного механізму дифузії до переносу надлишковими частинками відбувається у вузькій області зміни концентрації поблизу $n = 1/2$.

Вираз (39) можна переписати в іншому вигляді. Враховуючи, що

$$n^e = \frac{\partial n^e}{\partial \mu}, \quad n^v = -\frac{\partial n^v}{\partial \mu}, \quad (40)$$

(див. співвідношення (15.27, 15.28)), знаменник у (15.39) можна виразити через похідну термодинамічних величин

$$n^e + n^v = \frac{\partial n^e}{\partial \mu} - \frac{\partial n^v}{\partial \mu} = \frac{\partial(n^e - n^v)}{\partial \mu} = 2 \frac{\partial n}{\partial \mu} = \frac{\partial \ln n}{\partial \mu} \approx \left(\frac{\partial \mu}{\partial \ln n} \right)^{-1}, \quad (41)$$

де враховано, що $n \approx 1/2$. Тоді коефіцієнт дифузії набуває вигляду:

$$D = \frac{\partial \mu}{\partial (\ln n)} (D^e n^e + D^v n^v). \quad (42)$$

В літературі перший множник у правій частині називається термодинамічним фактором, а другий – коефіцієнтом стрибкової дифузії. Хімічний потенціал у виразі (42) заданий в безрозмірних одиницях. Щоб перейти до звичайних одиниць, потрібно замінити μ на μ/T .

З формул (30) та (41) випливає, що

$$n^e + n^v = 2 \sqrt{\left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + e^{-4\varphi}}, \quad (43)$$

і тоді

$$\frac{1}{T} \frac{\partial \mu}{\partial (\ln n)} = \frac{1}{2} / \sqrt{\left(n - \frac{1}{2} \right)^2 + e^{-4\varphi}}. \quad (44)$$

Оскільки величина φ істотно перевищує одиницю, то функція у правій частині має виразний максимум у точці $n = 1/2$. Максимальне значення дорівнює $e^{2\varphi}/2$.

Задача.

1. Одержати співвідношення (29), використовуючи принцип детальної рівноваги при переміщеннях частинок.

Література:

1. А.А. Тарасенко, П.М. Томчук, А.А. Чумак, **Флуктуации в объеме и на поверхности твердых тел**, “Наукова думка”, 251 с., Киев, 1992.
2. А.А. Chumak and А.А. Tarasenko, Diffusion and density fluctuations of atoms adsorbed on solid surface, **Surface Science**, **91** (1980) 694-706.
3. А.А. Chumak and С. Uebing. Theoretical description of adatom migration in two-dimensional highly-ordered state, **The European Physical Journal B9** (1999) p.323-333.

