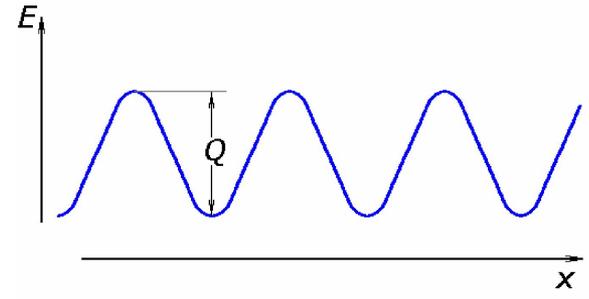


# 4.9. Поверхностная диффузия

Энергия системы частица-подложка зависит от положения частицы вдоль поверхности

Минимум - положения, энергетически наиболее выгодные - адсорбционные центры

Энергия перехода из одного центра в другой



Энергия активации поверхностной диффузии  $Q$

Энергия даже на “горбе” значительно меньше, чем энергии частицы в вакууме

Характеризуют коэффициентом диффузии  $D$

Эмпирически - уравнение Аррениуса



$$D(n) = \frac{\langle x^2 \rangle}{t} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$x$  – смещение,  $t$  - время

$D_0$  - постоянная диффузии

# Траекторную поверхностную диффузию

Различают  Траекторную  
поверхностную диффузию

“Химическую”  
поверхностную диффузию

 Перемещение одиночной  
“меченой” частицы

 Коллективное  
движение частиц

Для практики важен массоперенос  
вдоль поверхности



Необходимо знание химических констант.  
Характеризуют темп переноса вещества

Одиночная частица

Нет преимущественного направления смещения



Случайное блуждание

Автоионно-микроскопическая  
методика (АИМ)

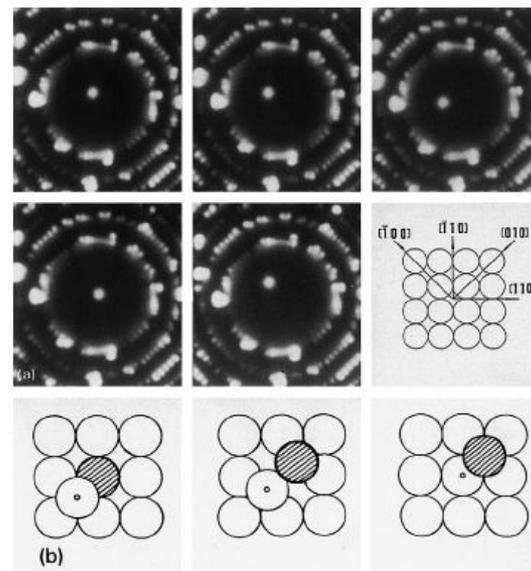


Fig. 2. (a) FIM images of one diffusing Ir adatom on Ir(001)-1 × 1 surface. (b) Illustration of atomic-exchange mechanism of this diffusion.

## Сканирующая туннельная микроскопия

242 T.T. Tsong / Progress in Surface Science 67 (2001) 235-248

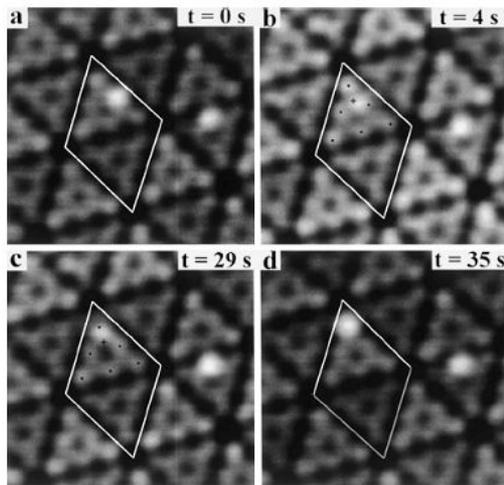


Fig. 4. Filled-state STM images showing how adsorbed  $O_2$  molecule moves from an adatom site to location about middle point of adatom site and rest-atom site, and then moves again to new location between rest-atom site and neighbor adatom site. Finally, it moves to neighbor adatom site, and thus completes a jump.

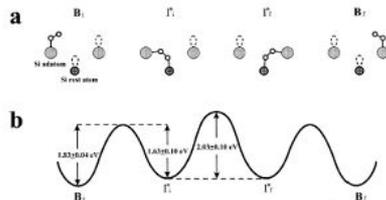
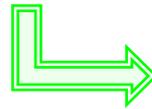


Fig. 5. (a) Illustration of tumbling mechanism of  $O_2$  diffusion on Si(111)- $7 \times 7$  surface. (b) Potential energy diagram giving site- and path-specific diffusion barriers for  $O_2$  diffusion on this surface.

Наибольшая скорость перемещения по плотноупакованным граням.



$Rh/Rh - Q$  возрастает с увеличением шероховатости

$K / \text{ступенчатая } (011) W \Rightarrow Q$  возрастает с увеличением концентрации ступеней

Угол к (011), град	0	5,2	8.1
Q, эВ	0.43	0,62	0,69

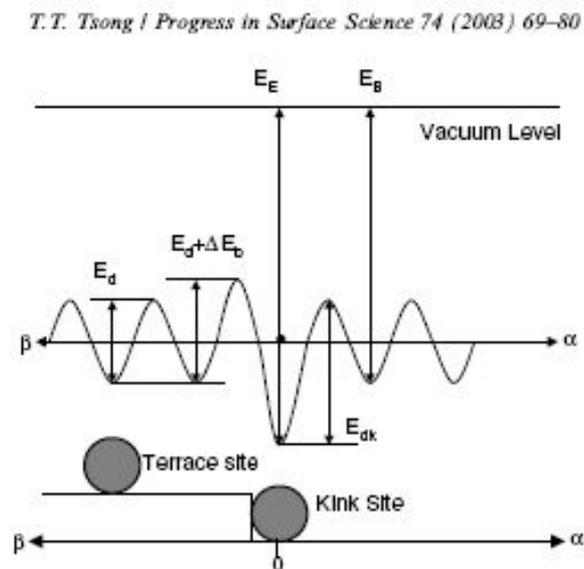


$Pb / \text{ступенчатая } (011) W$



Более быстрое перемещение адатомов вдоль ступеней, чем поперек

# Наибольшая скорость перемещения по ступенчатым граням



Анизотропия ПД 

Даже на “гладкой” грани, такой как (011) у оцк Mo, W

 Подвижность  $V_a$  наибольшая в направлении [011]

Есть отклонения 

$Q$  атомов  $W$  и  $K$  по (112)W меньше, чем по (011)

Ag по Ge(111) 

Наибольшая скорость перемещения по ступенчатым граням

Кластеры в некоторых случаях имеют более высокую подвижность, чем одиночные атомы

Кластеры в некоторых случаях имеют более высокую подвижность, чем одиночные атомы

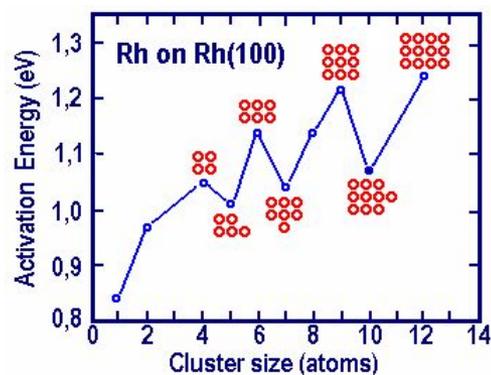


Fig. 1 Measured activation energies of surface diffusion as a function of cluster size for Rh and Pt clusters on Rh(100). *Progress in Surface Science*, Vol. 53, Nos. 2-4, pp. 217-223, 1996

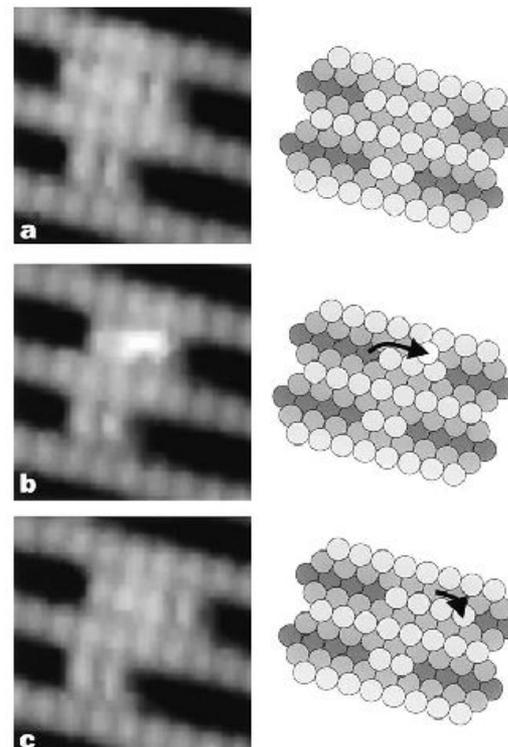
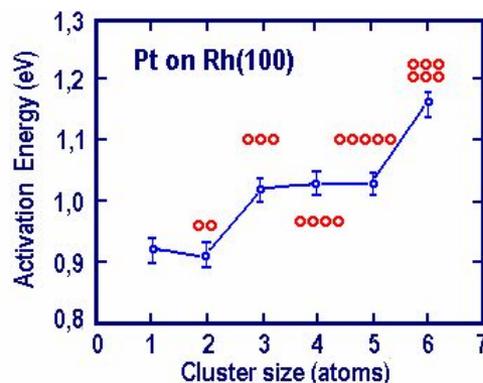


Fig. 2. Adatoms leapfrogging over islands. Frames from an STM movie (a, b, and c) show an island made up of four platinum atoms. An atom from the left-hand side of the island escapes, leapfrogging over the island (b), reattaching at the right side (c). The leapfrogging is accompanied by a brightening of the island. The leapfrogging effect creates the illusion that the entire island has moved. A schematic diagram illustrates the process (right). (Originally published in Ref. [17]. Used by permission.)

## Второе уравнение Фика

"Большие" концентрации адсорбата

При неоднородном распределении частиц вдоль поверхности



Направленное перемещение массы, химическая диффузия

Поток частиц  $J$

$$J = L \left[ (\text{grad } \mu)_T + \frac{Q}{T} \text{grad } T \right]$$

$\mu$  - химпотенциал,  $Q$  - энергия активации ПД,  $L$  - феноменологический параметр переноса.

$n$  - концентрация адчастиц,  $x$  - координата вдоль поверхности

При  $T = \text{const}$  в одномерном случае

$$J = L \frac{\partial \mu}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial x}$$



$$J \equiv -D \frac{\partial n}{\partial x}$$



Первое уравнение Фика

$D$  - коэффициент диффузии.

Второе уравнение Фика



$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

Если D не зависит от концентрации адсорбата

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial n}{\partial x} \right)$$

Если D не зависит от концентрации адсорбата



$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Подстановка Больцмана



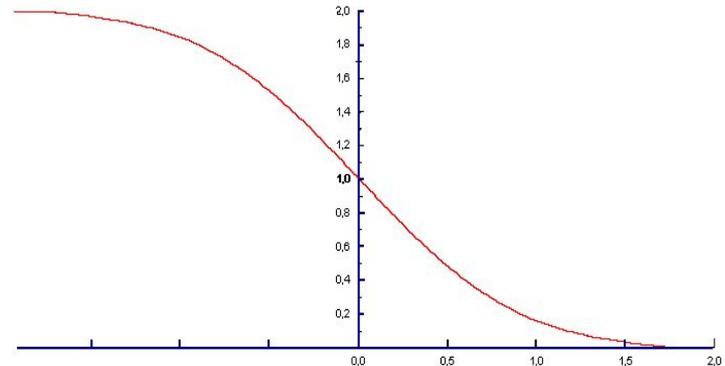
$$\lambda = \frac{x}{\sqrt{t}}$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{dn}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial t} = \left( -\frac{x}{2t^{3/2}} \right) \frac{dn}{d\lambda} = -\frac{\lambda}{2t} \frac{dn}{d\lambda}$$

$$\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{dn}{d\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{\sqrt{t}} \left( \frac{d^2 n}{d\lambda^2} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \right) = \frac{1}{t} \frac{d^2 n}{d\lambda^2}$$

$$-\frac{\lambda}{2} \frac{dn}{d\lambda} = D \frac{d^2 n}{d\lambda^2}$$

$$t=0 \quad \begin{cases} n = n_0 & \text{для } x < 0 \\ n = 0 & \text{для } x > 0 \end{cases}$$



$$n(x) = \frac{n_0}{2} \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right]$$



$$\operatorname{erf}(u) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^u \exp(-\xi^2) d\xi$$



Табулированная функция - функция или интеграл ошибок

При любом  $t > 0$  концентрация адсорбата в точке  $x=0$  не изменяется  $\rightarrow n(x=0) = n_0/2$

Коэффициент диффузии  $D$  связан с частотой “результативных” прыжков  $\Gamma(n)$ :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}$$

Коэффициент диффузии  $D$  связан с частотой “результативных” прыжков  $\Gamma(n)$ :

$$D(n) = \frac{\Gamma(n)\lambda^2}{2\alpha_1} \left[ \frac{\partial \left( \frac{\mu}{kT} \right)}{\partial (\ln n)} \right]_T$$

$\lambda^2$  - средняя квадратичная длина прыжка,  
 $\alpha_1$  - размерность диффузии

$$\Gamma(n) = v_0 \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$\Delta S$  - изменение энтропии при переходе частицы из адсорбционного центра в возбужденное состояние

В случае невзаимодействующих частиц (ленгмюровский адслой) электрохимический потенциал может быть выражен через энергию адсорбции частицы:

$$\mu = \mu_0 + l_0 + kT \ln [n/(n_0 - n)]$$

$\mu_0$  - постоянная,  $n_0$  - концентрация в монослое

$$D(n) = \frac{\Gamma(n)\lambda^2}{2\alpha_1} \left[ \frac{n_0}{n_0 - n} + \frac{n}{kT} \frac{\partial l_0(n)}{\partial n} \right]$$



$$D_0(n) = \frac{v_0\lambda^2}{2\alpha_1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right) \left[ \frac{n_0}{n_0 - n} + \frac{n}{kT} \frac{\partial l_0}{\partial n} \right]$$

$$D(n) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Для малых концентраций ( $n \rightarrow 0$ ):

$$D_0(n) = \frac{v_0\lambda^2}{2\alpha_1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

Ряд методов, позволяющих с хорошей точностью определять параметры ПД

$$D_0(n) = \frac{v_0 l^2}{2\alpha_1} \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right)$$

Полуэмпирические оценки

$v_0$   Полагают равной  $kT/h$    $\sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$

$\lambda$   Постулируют, что длина прыжка равна расстоянию между ближайшими адцентрами

Имеются расчеты, предсказывающие в 1000 и более раз, увеличение  $l$  в случае, когда затруднена диссипация энергии

$\Delta S = 0$  Теоретические оценки за небольшим исключением отсутствуют

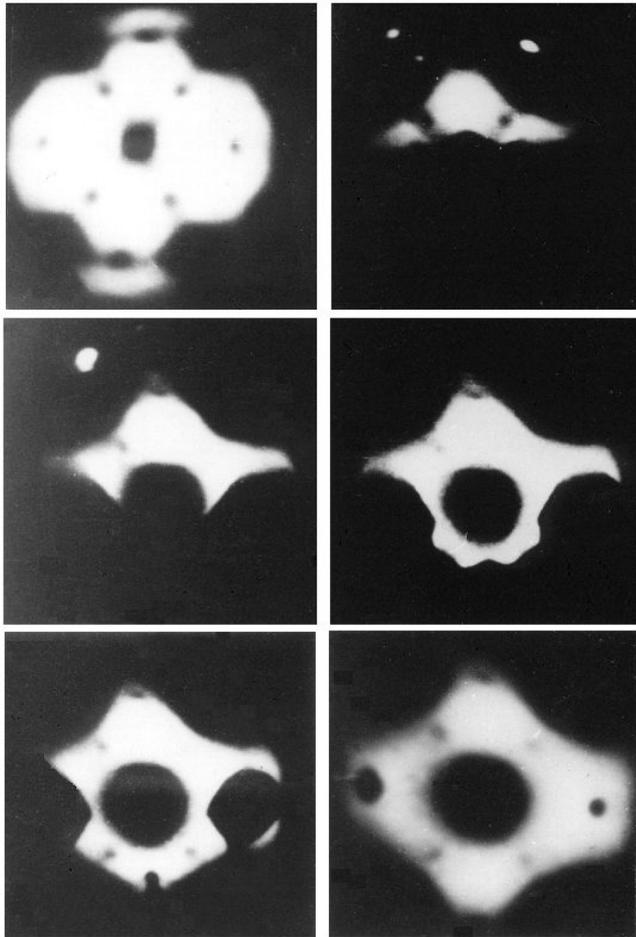
$\lambda \sim 3 \text{ \AA}$ ,  $v \sim 10^{13} \text{ c}^{-1}$ ,  $\alpha_1 = 2$ .   $D_0 \sim 10^{-2} - 10^{-3} \text{ см}^2/\text{с}$ .

$$D(n) = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

Наиболее интересна величина энергии активации ПД

Ряд методов, позволяющих с хорошей точностью определять параметры ПД

- Наиболее затруднена миграция в области, примыкающей к (001).



Качественная картина похожа в случае таких разных адсорбатов, как щелочные или щелочноземельные металлы, переходные металлы, моноатомные полупроводники (*Si*, *Ge*) и ряд других.

- Анизотропия ПД по острию
- Наиболее затруднена миграция в области, примыкающей к (001).

Нередко для получения равномерного покрытия в этой области требуется увеличение температуры

- При малых концентрациях адсорбата в большинстве случаев граница диффузна
- При больших концентрациях четкая, резкая граница

## Немонотонный характер изменения $Q$

$$D(n) = \frac{\langle x^2 \rangle}{t} = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

$$\langle x^2 \rangle = const \implies \ln t = const + \frac{Q}{kT}$$

Концентрационная зависимость

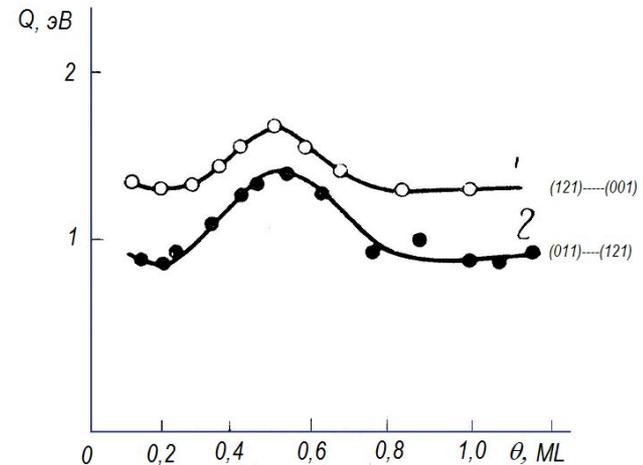
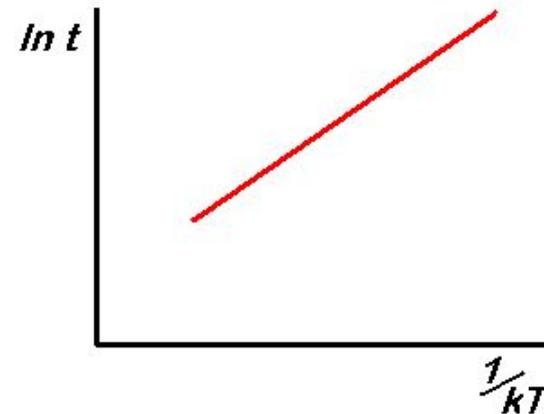
## Немонотонный характер изменения $Q$

Малые  $\theta \implies$  Диффузная граница  
 Обычно небольшое уменьшение  $Q$  с увеличением  $\theta$

Возможные объяснения

Электростатическая модель

Диполь-дипольное отталкивание, облегчающее перемещение адчастиц



## Имеются "ловушки"

Поверхность не однородна



Имеются "ловушки"

«Избыточные» по отношению к ловушкам атомы более подвижны



Уменьшение  $Q$  с увеличением  $\theta$

$\theta > 0.1$ , т.е. значительные концентрации



Должно быть много ловушек, что сомнительно

При увеличении концентрации адсорбата - существенное возрастание  $Q$

$\mu$ - $\mu$  взаимодействие не объясняет



Мощность двойного слоя -  $\mu n$  – продолжает возрастать

Скорее всего, повышение  $Q$  вызвано взаимодействием другого типа

Качественно зависимость  $Q$  с максимумом объяснено Боукером и Кингом

Знакопеременное взаимодействие между адатомами

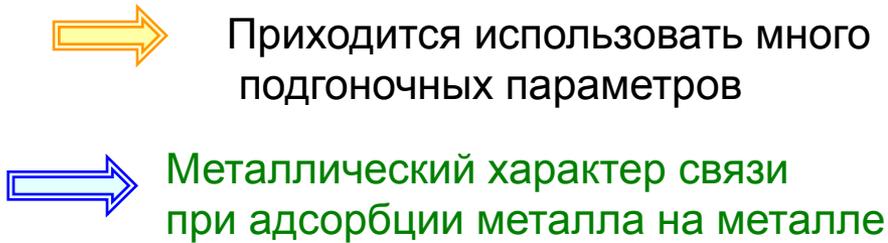


Отталкивание между ближайшими соседями и притяжение к следующим по удаленности,

□ Недостаточное знание законов латерального взаимодействия

□ Модель выглядит несколько искусственной

□ Недостаточное знание законов латерального взаимодействия  
При ПД большинства металлов Q первого и последующих слоев различается незначительно



H, O, N, CO, Ge, SiO, Si мигрируют даже при малых концентрациях с резкой границей, пока материала достаточно для образования сплошного слоя

Дальнейшее перемещение адсорбата может быть возобновлено в двух случаях

■ Либо существенное повышение температуры → Высокотемпературная миграция

■ Либо пополнение адсорбированного вещества  
Особенность → Сильное различие в энергиях активации ПД первого и второго монослоев

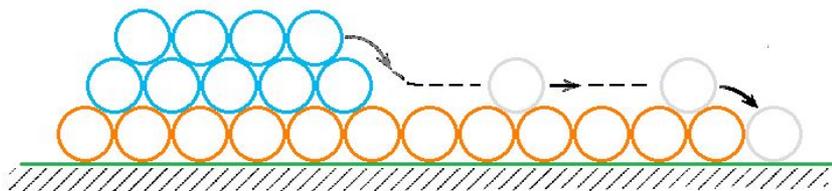
Различие характера взаимодействия адатомов с подложкой и между собой

## Механизм перемещения пленки

Механизм перемещения пленки



"Разворачивающийся ковер".



Атомы первого слоя связаны сильными химическими силами с атомами металла



Отрыв атома и перемещение требует затраты большой энергии

Атомы второго и последующих слоев связаны слабее



Достаточно уже небольшой активации для их перемещения.

Доходя до края первого слоя, они захватываются на ближайших адцентрах, смещая тем самым границу адсорбированного слоя.

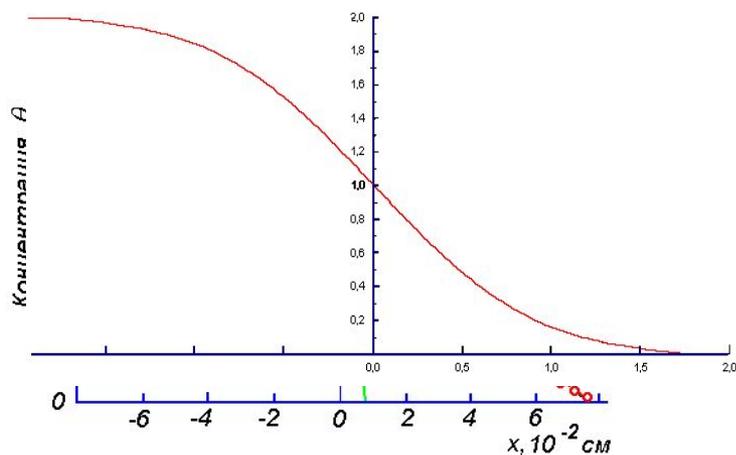
Образующееся покрытие представляет собой сплошной слой моноатомной, а в наиболее шероховатых местах и более толщины

Пленки пассивны по отношению к адсорбции активных газов

Ва и Li / (011) W

Резкие изменения  $n(x)$  на границе

64



При тех же  $n(x)$  экстремумы на  $D_0(n)$  и  $Q(n)$  несмотря на то, что при  $T$ , необходимых для ПД, дальний порядок нарушен

Повышенной подвижностью обладают избыточные по отношению к упорядоченным структурам адатомы

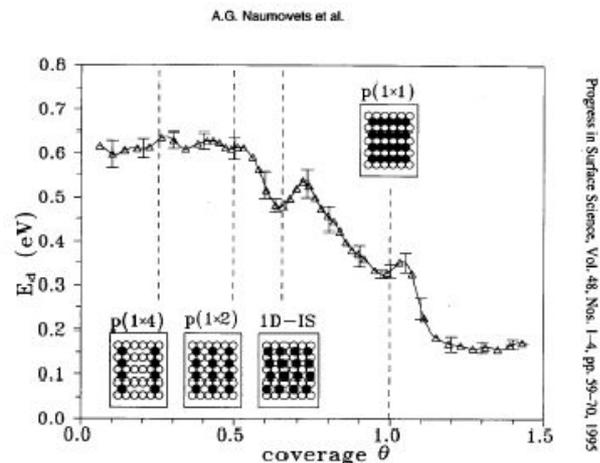


Figure 2: Coverage dependence of the activation energy  $E_d$  for Li diffusion along furrows. Insets: various Li structures on the Mo(112); 1D-IS means one-dimensionally incoherent structure.

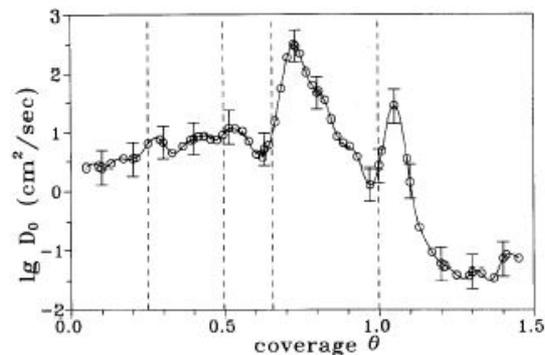
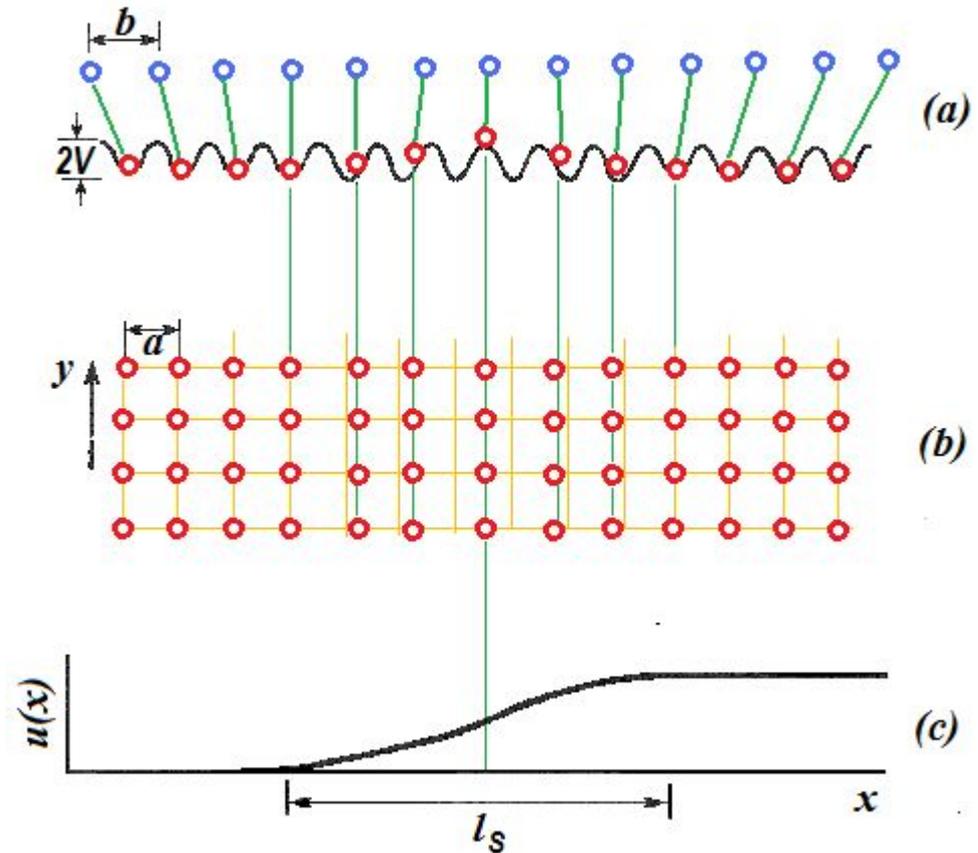


Figure 3: Coverage dependence of the preexponential factor  $D_0$  for Li diffusion along furrows.

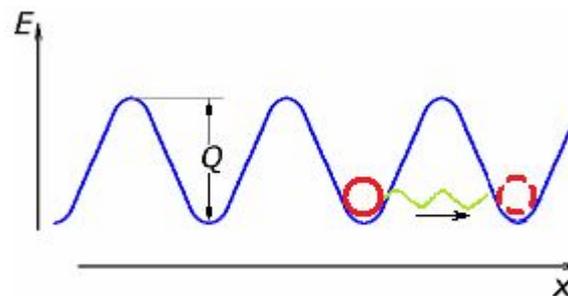
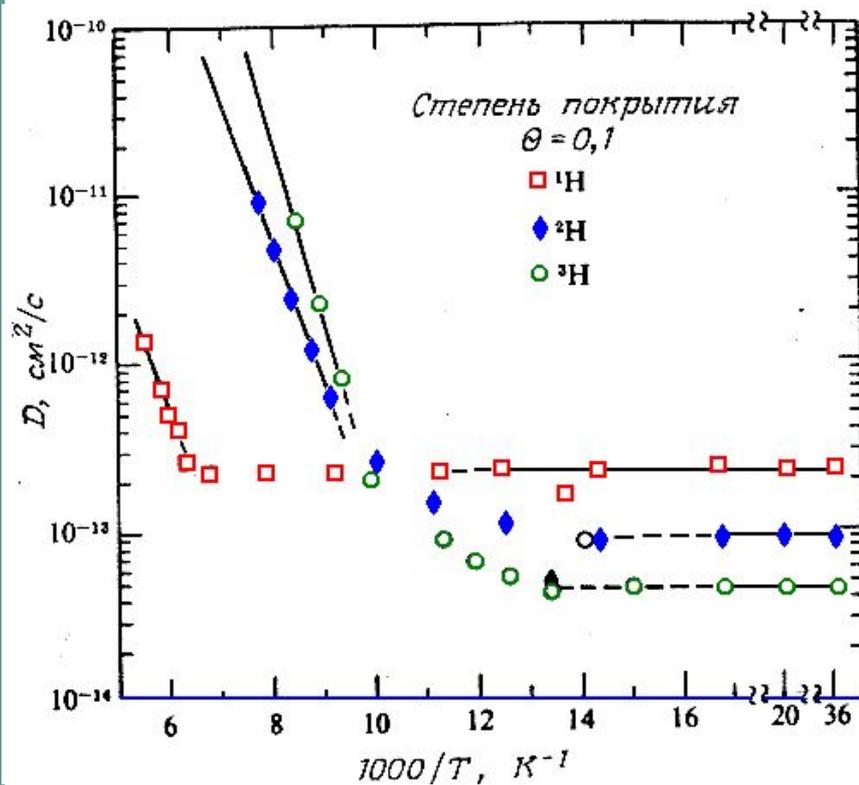
# Солитонный механизм

Атом, попадая в область, занятую структурно упорядоченной пленкой, создает механическое напряжение

Система стремится избавиться от него путем перемещения дефекта к краю пленки, что и приводит к наблюдаемому смещению границы



# Вероятность туннелирования



Вероятность туннелирования

↳  $\mathcal{R} \approx \exp \left[ -\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar} \sqrt{(U_0 - E)} \Delta x \right]$