

Диффузия вблизи поверхности.

Основные уравнения
Случайное блуждание

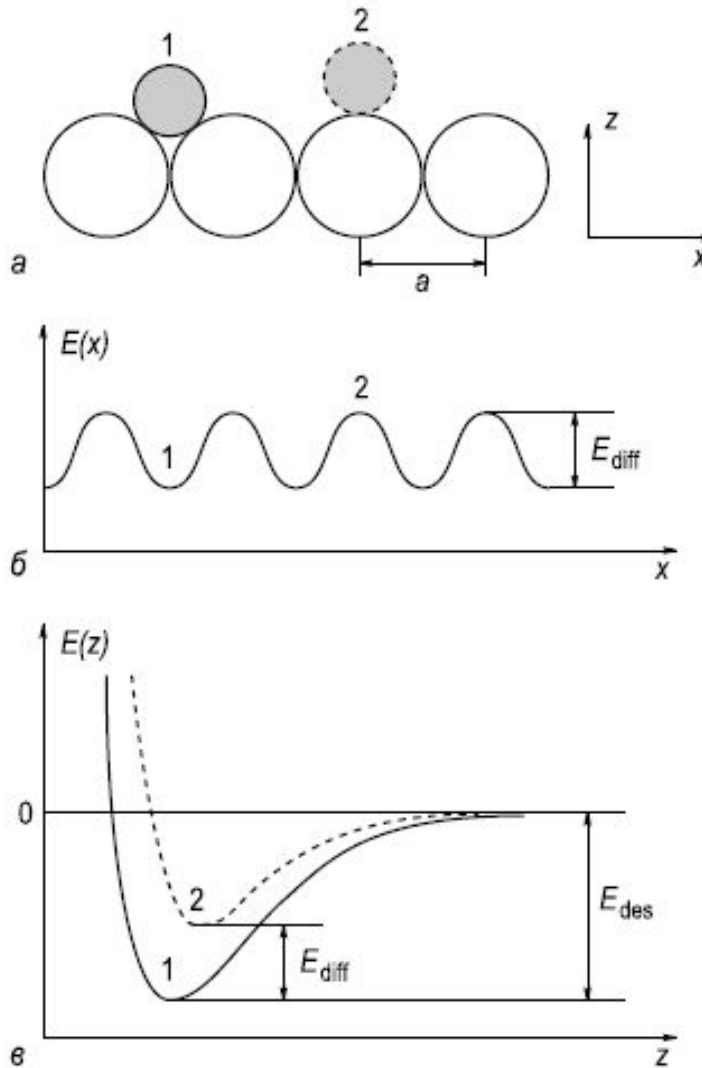


Рис. 1. Одномерная схематическая диаграмма, показывающая, а - подложку (белые кружки) и адатом (темный кружок) в адсорбционном положении (помечено 1) и в состоянии перехода в седловой точке (помечено 2). z - расстояние от поверхности, а x - координата вдоль поверхности, б — Схематическая диаграмма потенциальной энергии для движения адатома вдоль поверхности, в — Схематическая диаграмма потенциальной энергии адатома, как функция z , в положениях 1 и 2, отмеченных на (а). Энергия активации поверхностной диффузии E_{diff} равна разности энергий минимумов кривых 1 и 2. Для сравнения показана энергия десорбции E_{des}

Среднеквадратичное смещение атома за время t равно

$$\langle \Delta r^2 \rangle = \nu a^2 t ,$$

где a - длина перескока (то есть расстояние между адсорбционными местами), а ν - частота скачков.

Отношение среднеквадратичного смещения и времени t известно как коэффициент диффузии D :

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{zt} = \frac{\nu a^2}{z}$$

где z - число соседних положений, куда может перескочить атом.

Частота перескоков может быть представлена в виде:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_{diff}/k_B T) ,$$

где k_B - постоянная Больцмана, а T - температура.

Вспомним Законы Фика:

Первый закон Фика. Первый закон Фика гласит, что диффузионный поток J пропорционален градиенту концентрации $grad\ c$ с коэффициентом пропорциональности, равном коэффициенту диффузии D .

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} .$$

Второй закон Фика. Второй закон Фика описывает нестационарную ситуацию, когда диффузионный поток и концентрация меняется во времени.

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

Если D не зависит от концентрации и, следовательно, от координаты x , выражение сводится к

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

Диффузия отдельного атома и химическая диффузия

Диффузия отдельного атома. В идеальном случае коэффициент диффузии отдельного атома относится к движению единственного атома по поверхности, чей путь или «след» он описывает. Этот коэффициент диффузии дается выражением:

$$D = \frac{\langle \Delta r^2 \rangle}{zt} = \frac{\nu a^2}{z}$$

Химическая диффузия. Для случаев, когда взаимодействие между диффундирующими частицами становится существенным, первый закон Фика следует записать в более общей форме:

$$J = -L \frac{\partial \mu}{\partial x},$$

где μ - химический потенциал диффундирующих частиц, а множитель L называют *коэффициентом переноса*.

Диффузия массопереноса.

Коэффициент диффузии массопереноса D_M формально связан с коэффициентом собственной диффузии D_I соотношением:

$$D_M = \frac{n}{n_0} D_I ,$$

где n - действительное число подвижных частиц, а n_0 - их максимальное число.

Для равновесной концентрации адатомов можно написать:

$$n_A = n_0 \exp \left(-\frac{\Delta G_A}{k_B T} \right) ,$$

где ΔG_A энергия формирования адатома.

$$D_M = \frac{\nu_0 a^2}{z} \exp \left(-\frac{\Delta G_A + E_{diff}}{k_B T} \right) .$$

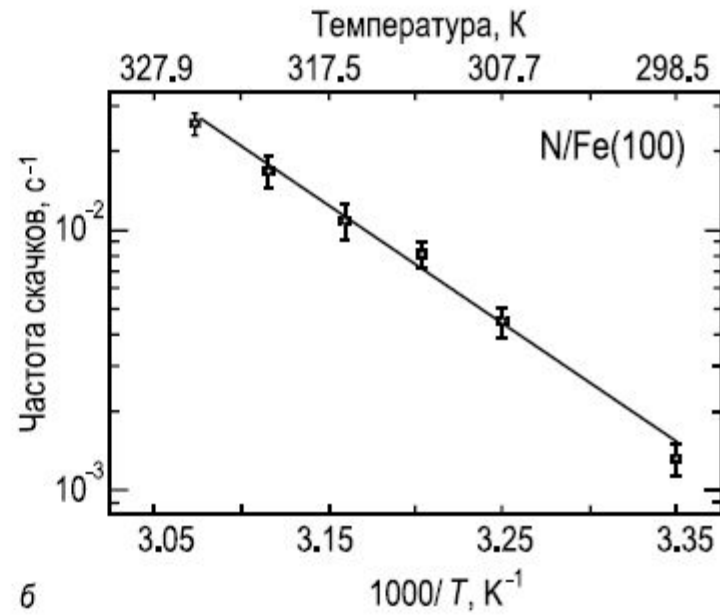
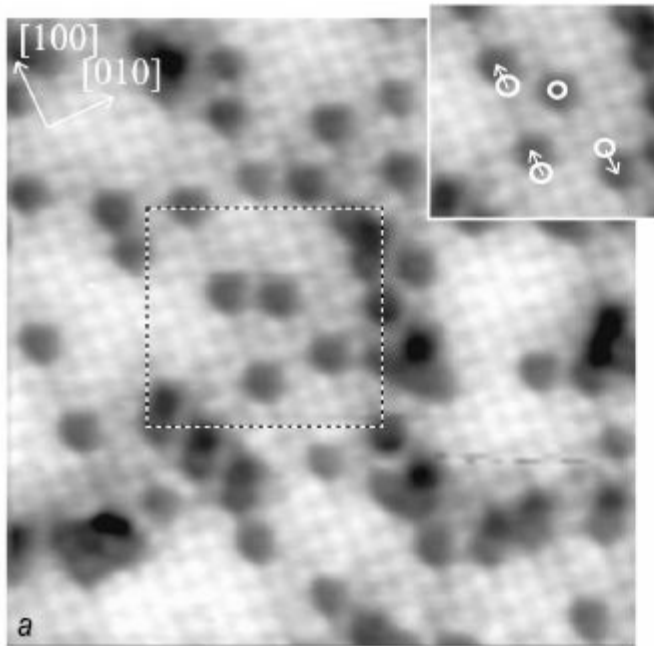
Ориентационная анизотропия.

Таблица 1. Параметры собственной самодиффузии адатомов родия на пяти различных гранях кристаллов родия

Грань	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_{diff}, \text{эВ}$
(111)	$2 \cdot 10^{-4}$	$0,16 \pm 0,02$
(311)	$2 \cdot 10^{-3}$	$0,54 \pm 0,05$
(110)	$3 \cdot 10^{-1}$	$0,60 \pm 0,03$
(331)	$1 \cdot 10^{-2}$	$0,64 \pm 0,04$
(100)	$1 \cdot 10^{-3}$	$0,88 \pm 0,07$

Атомные механизмы поверхностной диффузии

Прыжковый механизм



Механизм атомного обмена

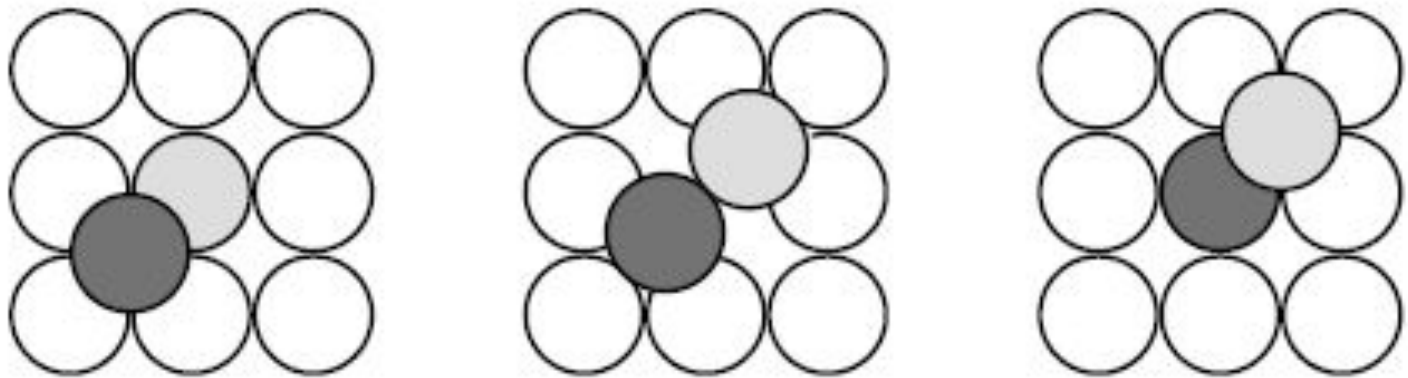


Рис. 5. Схематическая иллюстрация механизма атомного обмена

Вакансионный механизм

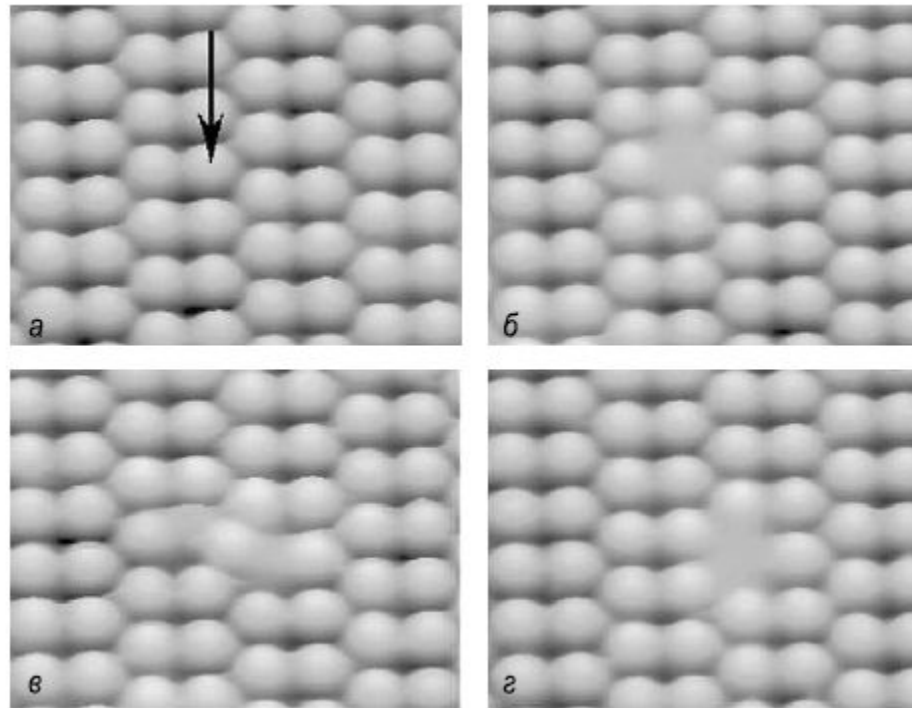


Рис. 7. СТМ изображения, иллюстрирующие формирование и последующую диффузию одиночной атомной вакансии, *а* - атомом, который будет удален с помощью иглы СТМ отмечен стрелкой; *б* - атомом удален. Вакансия движется за счет перемещения соседнего атома через промежуточное метастабильное состояние (рис. *в*) на вакантное место рис. (*г*).

Поверхностная диффузия кластеров

Индивидуальные механизмы.

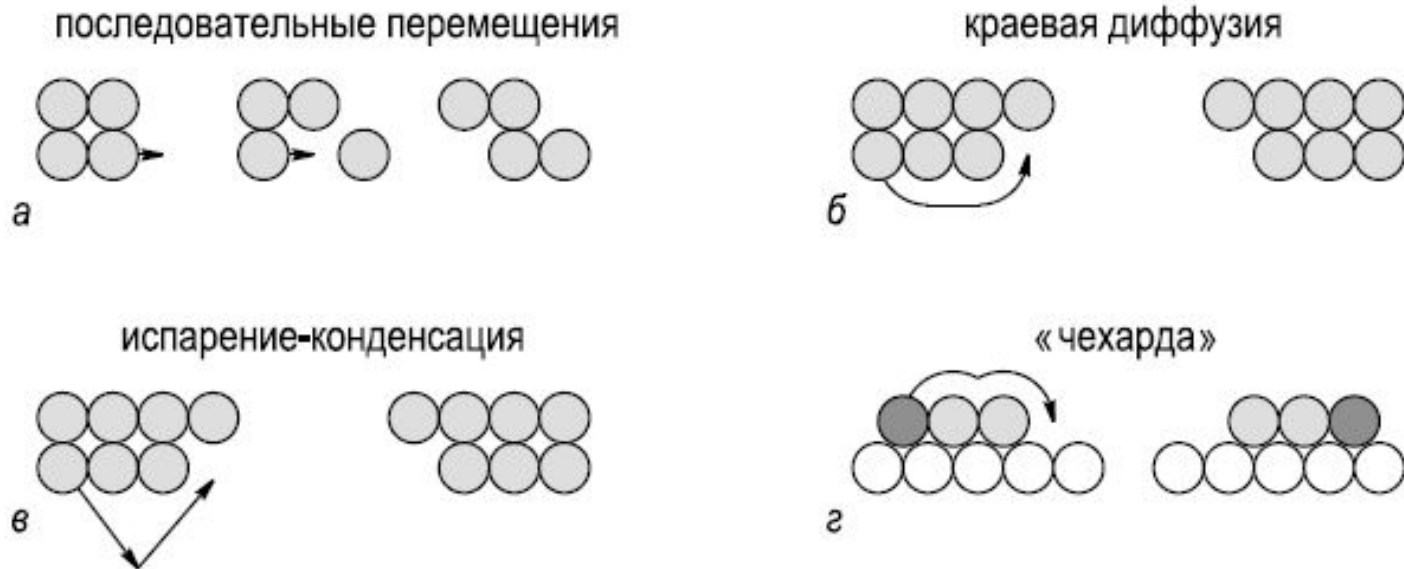


Рис. 8. *Индивидуальные механизмы* движения кластеров, то есть механизмы, в которых кластер перемещается как целое за счет независимого движения атомов, составляющих кластер, а - механизм последовательных перемещений; б - механизм краевой диффузии; в - механизм испарения-конденсации; г - механизм «чехарды». На рис. а, б и в показан вид сверху, а на рис. г вид сбоку

Поверхностная диффузия кластеров

Коллективные механизмы.

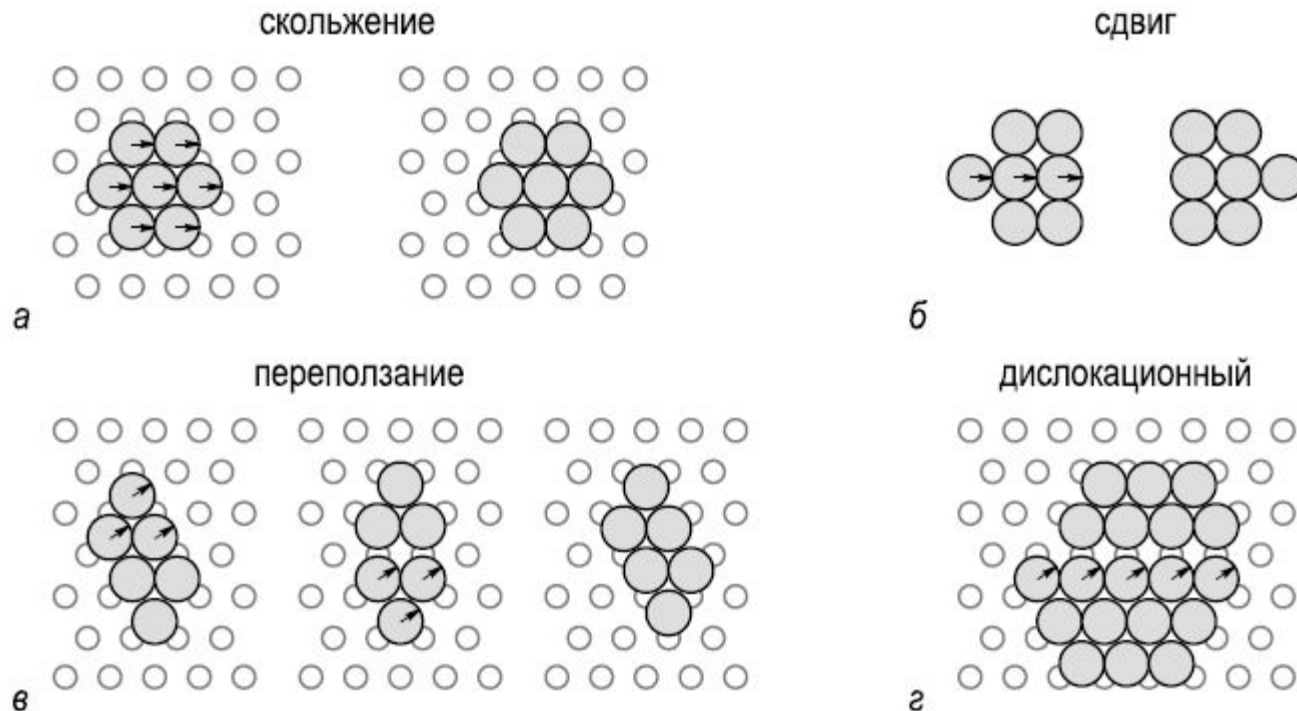


Рис. 9. *Согласованные коллективные механизмы движения кластеров.*

а - механизм скольжения; *б* — механизм сдвига; *в* — механизм переползания; *г* — дислокационный механизм

Поверхностная диффузия и формирование фаз

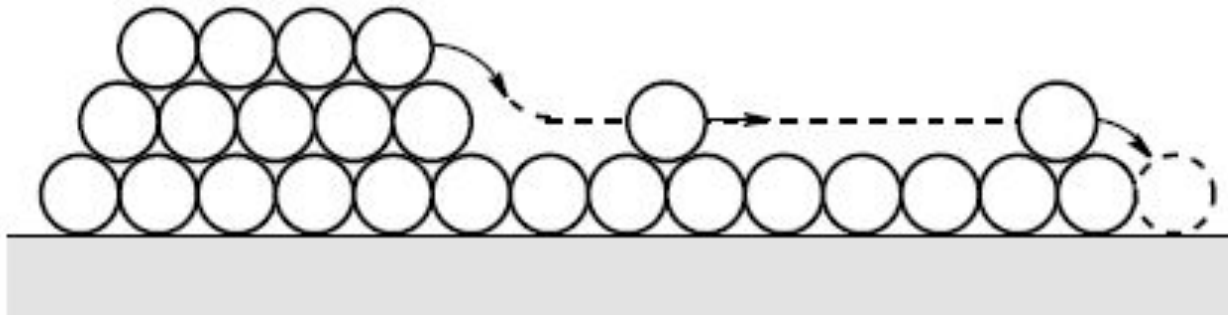


Рис. 10. *Механизм раскатывающегося ковра*, иллюстрирующий диффузию адсорбата, сопровождающуюся формированием поверхностной фазы. Подвижные адатомы (представленные «атомами второго слоя») движутся по поверхностной фазе (представленной прочно связанными «атомами первого слоя») для того, чтобы встроиться в ее край.