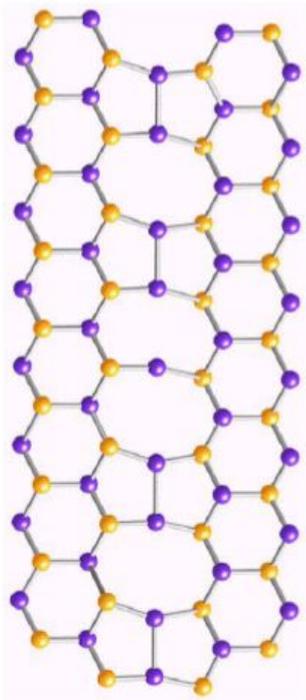


# *Физика реального кристалла*

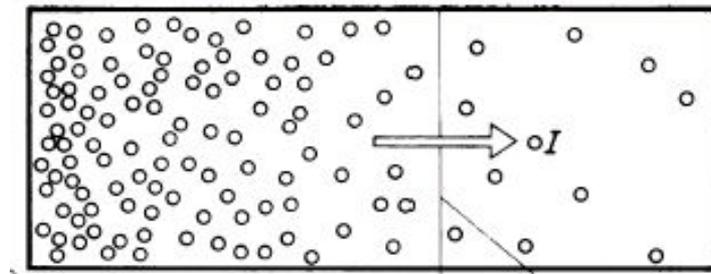


*4. Диффузия в кристаллах.  
Диффузия носителей заряда  
в полупроводниках.*

*Профессор Б.И.Островский*

`ostr@cea.ru`

# *Диффузия в кристаллах*



*Диффузия углерода в железо!*

# Полупроводниковая гетероструктура - LED

(необходимость контроля диффузии!)

structures are getting smaller in all technological developments (e.g. nanodesign)

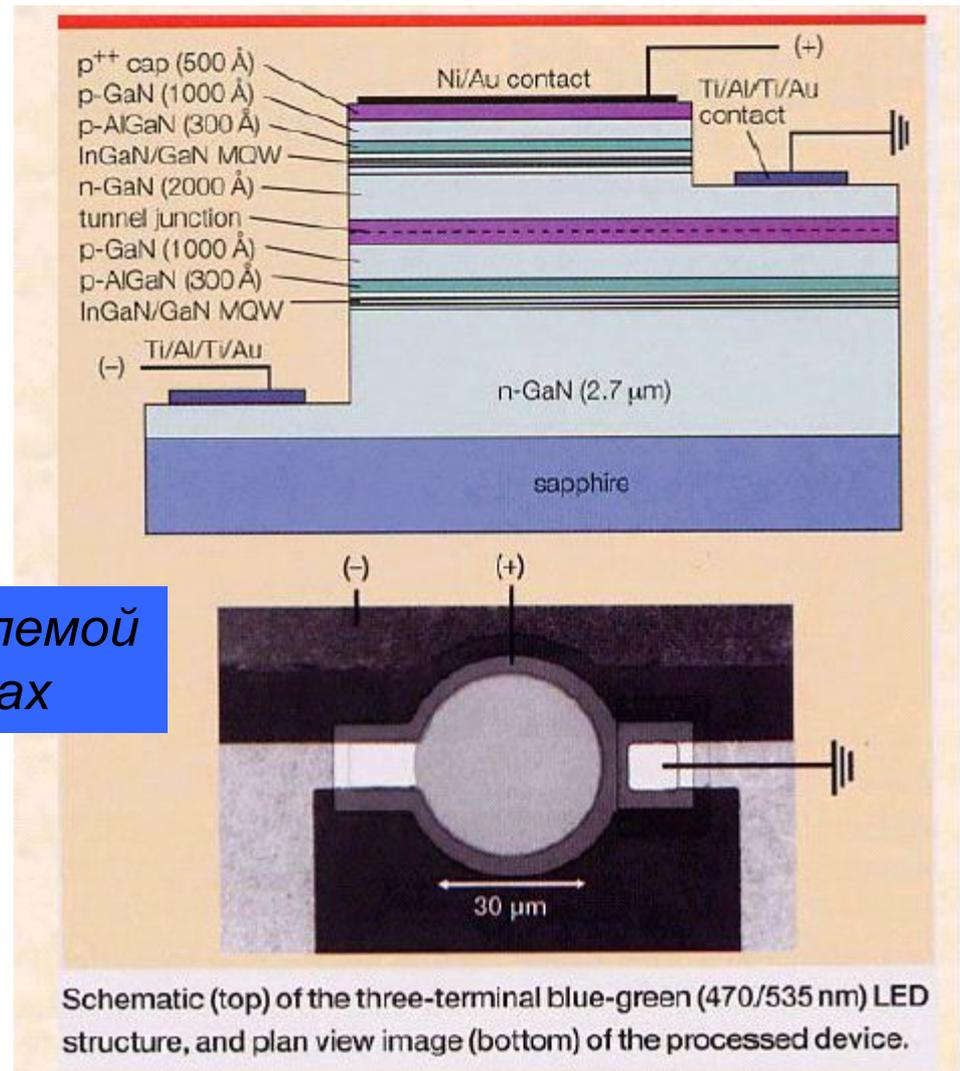
especially in semiconductor technology: device structures are even smaller than diffusion length of dopants

diffusion starts to become a problem when device is exposed to high temperatures e.g. after ion implantation

**Диффузия становится проблемой при высоких температурах**

*diffusion always important for processes at elevated temperatures, such as:*

- ordering and disordering processes in alloys (formation of precipitation)
- doping of semiconductors
- defect annealing after plastic deformation and ion implantation
- layer growth at surfaces, ...

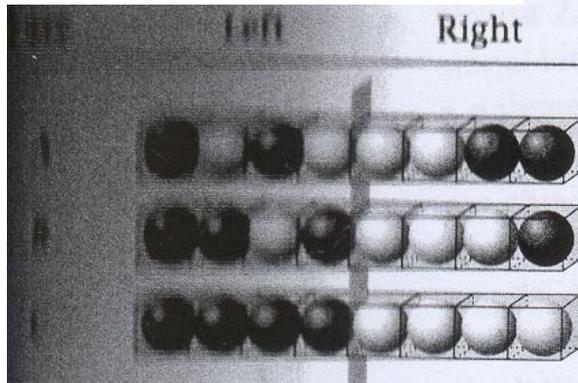


**Ионная имплантация**

**ДИФФУЗИЯ** (от лат. diffusio — распространение, растекание, рассеивание) — поравновесный процесс, вызываемый молекулярным тепловым движением и приводящий к установлению равновесного распределения концентраций внутри фаз. В результате Д. происходит выравнивание хим. потенциалов компонентов смеси. В однофазной системе при пост. темп-ре и отсутствии внеш. сил Д. выравнивает концентрацию каждого компонента фазы по объёму всей системы. Если темп-ра не постоянна или на систему действуют внеш. силы, то в результате Д. устанавливается пространственно неоднородное равновесное распределение концентраций каждого из компонентов (см. *Термодиффузия, Электродиффузия*).

*Пример «открытых» систем!*

# Почему происходит диффузия?



*permeable barrier*

Case A, the composition is two ● and two ○ particles on the left, and two ● and two ○ on the right. In Case B, the composition is three ● and one ○ on the left and one ● and three ○ on the right. In Case C the composition is four ● and zero ○ on the left, and zero ● and four ○ on the right.

$$\text{Case A: } W = W(\text{left}) \cdot W(\text{right}) = \frac{4!}{2!2!} \frac{4!}{2!2!} = 36.$$

$$\text{Case B: } W = W(\text{left}) \cdot W(\text{right}) = \frac{4!}{1!3!} \frac{4!}{3!1!} = 16.$$

$$\text{Case C: } W = W(\text{left}) \cdot W(\text{right}) = \frac{4!}{0!4!} \frac{4!}{4!0!} = 1.$$

$$S = k_B \ln \Omega$$

$\Omega$  - число способов, которым может быть реализовано данное состояние

# Понятие химического потенциала (системы с переменным числом частиц)

В дальнейшем чаще придется иметь дело с системами с переменным числом частиц. Внутренняя энергия такой системы может меняться за счет изменения числа частиц какого-либо сорта на величину  $dN_i$ . Основное уравнение термодинамики для систем с переменным числом частиц принимает вид

$$TdS = dU + pdV - \sum \mu_i dN_i, \quad (8.2)$$

$$dU = TdS - pdV + \sum \mu_i dN_i,$$

величина  $\mu_i = \left( \frac{\partial U}{\partial N_i} \right)_{S, V, N_1, N_2, \dots, N_{i-1}, N_{i+1}, \dots, N_n}$  называется химическим потенциалом  $i$ -го сорта частиц (энергия, приходящаяся на одну частицу).

*Первое начало термодинамики для систем с переменным числом частиц*

## Связь химического потенциала с вариациями свободной энергии и энтропии

$$F = U - TS$$

$$dF = -SdT - pdV + \sum \mu_i dN_i$$

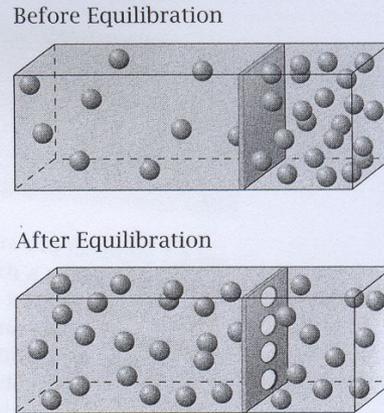
$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_{j \neq i}}$$

$$dS = (1/T)dU + (p/T)dV - \sum (\mu_i/T)dN_i$$

$$\mu_i/T = - \left( \frac{\partial S}{\partial N_i} \right)_{U, V, N_{j \neq i}}$$

# Движущая сила диффузии - разность химических потенциалов

**Figure 7.7** Before equilibration a permeation barrier prevents particle flow. After the barrier is removed, the particles exchange until the chemical potential is the same on both sides (see Example 7.5).



$$N_A + N_B = N = \text{const}$$

$$dN_A = -dN_B$$

Атомы не взаимодействуют друг с другом,  
поэтому условие равновесия:

$$dS = 0$$

Максимум  
энтропии

$$dS = (\partial S_A / \partial N_A) dN_A + (\partial S_B / \partial N_B) dN_B = 0$$

$$dS = (\mu_B / T_B - \mu_A / T_A) dN_A = 0; \quad T_A = T_B = T$$

$$\mu_A = \mu_B$$

$$dN_A < 0; \quad \mu_A > \mu_B; \quad dS > 0$$

# Движущая сила диффузии (1)

Рассмотрим ситуацию, когда в одной половине кристалла часть атомов заменили на их изотопы - меченные атомы. Заметим при этом, что помеченные атомы, концентрация которых  $C \ll 1$

образуют практически идеальный раствор среди непомеченных атомов, если их плотность достаточно мала и, если они не взаимодействуют. Соответствующая свободная энергия есть преимущественно энтропия и нет никакого существенного специфического химического взаимодействия между изотопами. Поэтому

$$F = U - TS = k_B T N [c \ln c + (1 - c) \ln(1 - c)]$$

Энтропия смешения

что дает химический потенциал на атом

$$\mu = \frac{1}{N} \frac{\partial F}{\partial c} = k_B T \ln \frac{c}{1 - c} \sim k_B T \ln c$$

$$C \ll 1$$

и спонтанную силу, действующую на меченый атом:

$$F = - d\mu/dx = - (k_B T)(1/c)dc/dx$$

Знак (-) означает, что сила стремится уменьшить градиент концентрации

## Движущая сила диффузии (2)

При действии внешней силы  $\mathbf{F}$  на частицы, участвующие в беспорядочном тепловом движении, появляется постоянная составляющая скорости. Эту составляющую называют дрейфовой скоростью  $\mathbf{v}$ .

В первом приближении: 
$$\mathbf{v} = \mu_p \mathbf{F},$$

$\mu_p$  так называемая подвижность частиц

Поток частиц  $j$ , вызванный силой  $F$ , равен произведению дрейфовой скорости  $V$  и концентрации  $C$  диффундирующих частиц:  $j = VC$

$$j = \mu_p F c = -k_B T \mu_p dc/dx$$

Соотношение Эйнштейна: 
$$\mu_p k_B T = D$$

В итоге имеем: 
$$j = -D dc/dx$$

Закон диффузии,  $D$  - коэффициент диффузии

*Феноменологическое описание  
диффузии*

# Диффузия в кристаллах

Если в твердом теле имеется градиент концентрации примесных атомов или вакансий, то их поток будет двигаться через твердое тело. При равновесии примеси или вакансии будут распределены равномерно. Результирующий поток  $J_N$  атомов данного сорта в твердом теле связан с градиентом концентрации этих атомов феноменологическим соотношением, известным под названием *закона Фика*:

$$J_N = -D \operatorname{grad} c \quad (19.6) \quad (dc/dx)$$

Здесь  $J_N$  — число атомов, пересекающих единичную площадку в единицу времени; постоянная пропорциональности  $D$  называется *коэффициентом диффузии* и имеет размерность  $\text{см}^2/\text{сек}$ .

Минус перед  $D$  означает, что диффузия происходит из областей с высокой концентрацией примесных атомов или вакансий.

Коэффициент диффузии часто оказывается зависящим от температуры по закону

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T); \quad (19.7)$$

здесь  $E$  — энергия активации процесса. На рис. 19.8 показаны экспериментальные результаты по диффузии углерода в  $\alpha$ -железе при  $E = 0,87$  эВ и  $D_0 = 0,020$   $\text{см}^2/\text{сек}$ .

## Диффузия углерода в железе

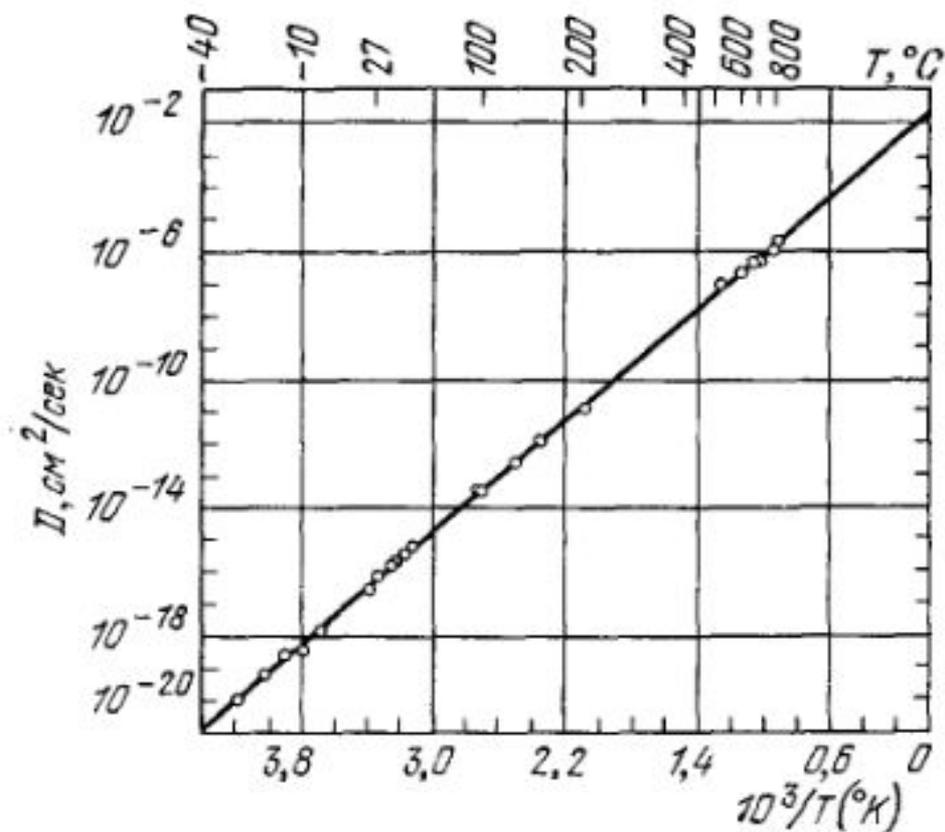


Рис. 19.8. Температурная зависимость коэффициента диффузии углерода в  $\alpha$ -железе (по Уэрту). Логарифм  $D$  пропорционален  $1/T$ . Аналогичные данные по диффузии азота в  $\alpha$ -железе приводятся в работе Лорда и Бешерса [6].

## Уравнение диффузии

$$\mathbf{J} = - D \text{grad } C = - D (dc/dx) \quad (7.2)$$

(первый закон Фика). Коэффициент пропорциональности  $D$  называется коэффициентом диффузии. По закону сохранения вещества

$$dc/dt = - \text{div } \mathbf{j} = - dj/dx \quad (7.3)$$

(второй закон Фика). Подстановка (7.2) в (7.3) дает (если  $D$  не зависит от координат)

$$\partial C / \partial t = D \nabla^2 C. \quad (7.4)$$

Измерения диффузионных потоков проводят, определяя различными методами изменения концентрации  $C$  в разных точках образца в зависимости от времени выдержки при фиксированной температуре  $T$ .

- химический анализ;

- изотопный метод (метод меченных атомов)

**Некоторые решения диффузионных уравнений.** Рассмотрим решение уравнения (1.39) в двух существенных для нас случаях.

а) *Диффузия из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело.* Ориентируем ось  $x$  перпендикулярно слою, в котором содержатся  $q$  ( $[q] = \text{см}^{-2}$ ) атомов диффундирующего вещества. В точке  $x=0$  слой пересекает ось  $x$ . Решение уравнения (1.39) должно быть получено с учетом условий:

$$\text{при } |x| > 0 \text{ и } t = 0 \text{ концентрация } c = 0; \quad (1.41)$$

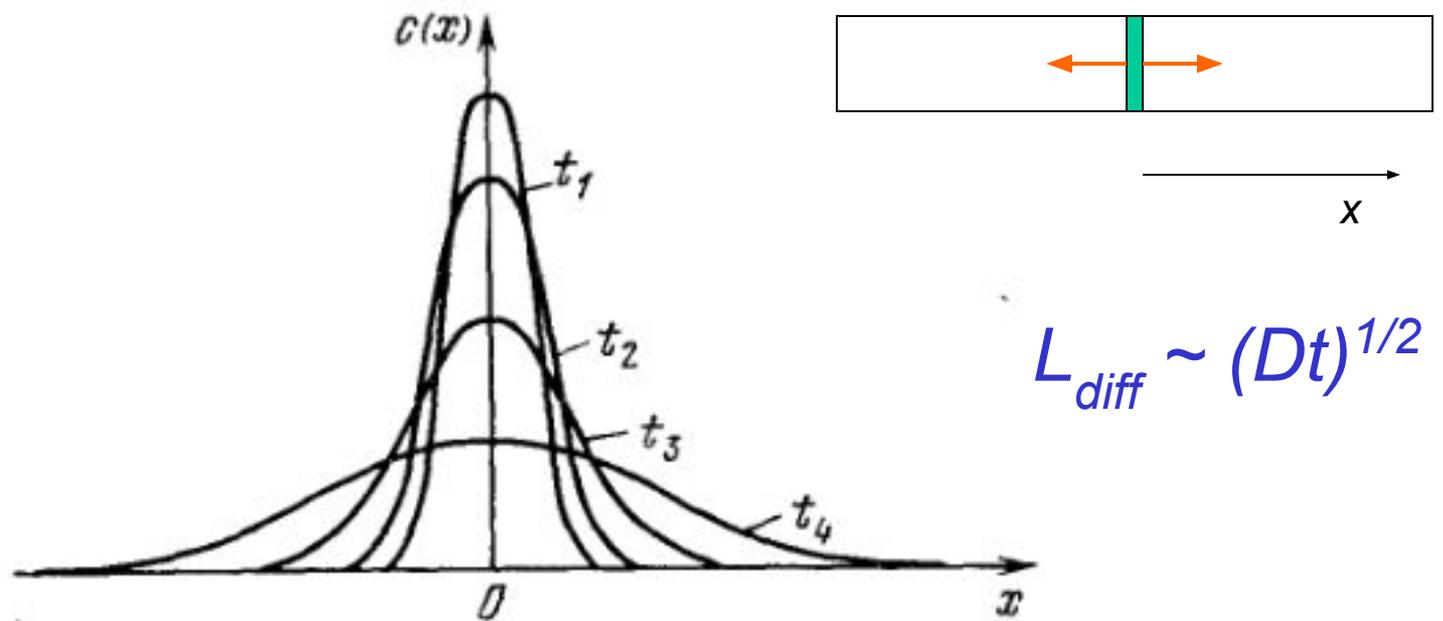
$$\int_0^{\infty} c(x, t) dx = q$$

*сохранение полного кол-ва вещества*

Соответствующее решение имеет вид (см. рис. 1.6)

$$c(x, t) = \frac{q}{2(\pi Dt)^{1/2}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right). \quad (1.42)$$

Особенность записанного решения заключается в том, что, во-первых, распределение концентрации, описываемое соотношением (1.42), симметрично относительно плоскости, в которой расположен источник диффундирующего вещества; во-вторых, в соответствии с требованием (1.41), означающим сохранение диффундирующего вещества, площадь под кривой  $c(x)$  со временем не изменяется.

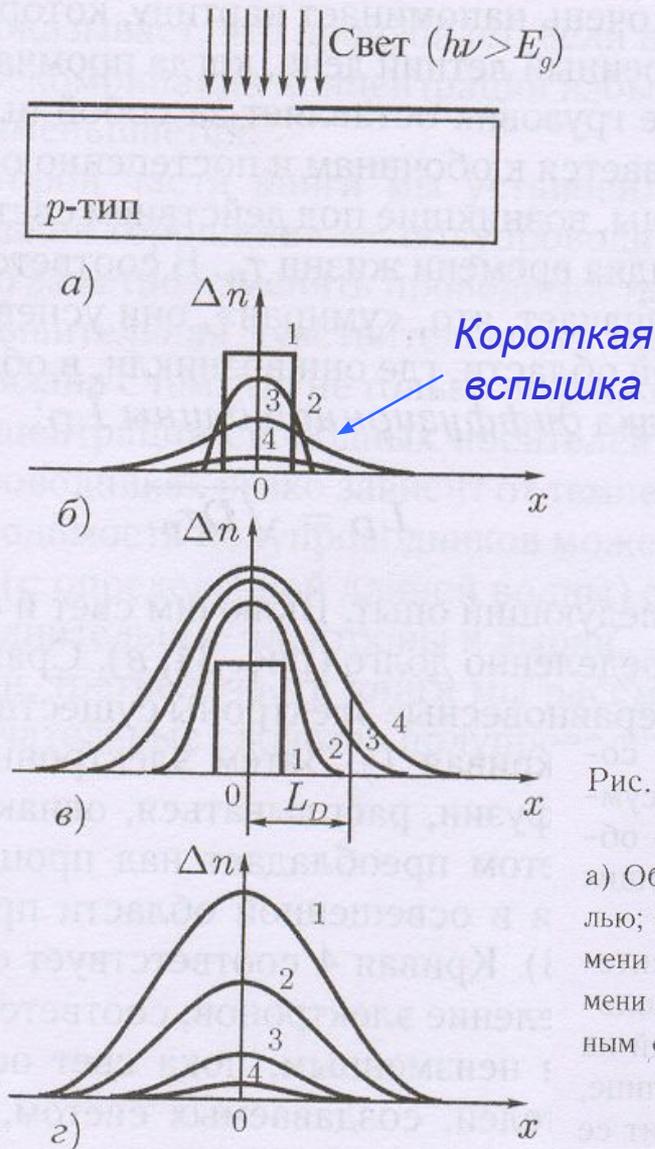


$$L_{diff} \sim (Dt)^{1/2}$$

Рис. 1.6. Распределение концентрации при диффузии из бесконечно тонкого слоя в неограниченное тело.  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ .

Постоянство площади обеспечивается тем, что максимум на кривой,  $c(0, t)$ , убывает по закону  $\sim t^{-1/2}$ , а расстояние между точками на кривой  $c(x, t)$ , в которых  $c = c(0, t)/e$ , растет по закону  $\sim t^{1/2}$ . Это расстояние  $\lambda_{дифф} = 2(Dt)^{1/2}$  имеет смысл эффективной ширины диффузионной зоны. Типичные зависимости  $c(x, t)$  представлены на рис. 1.6.

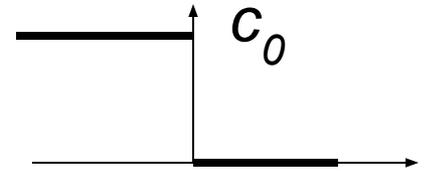
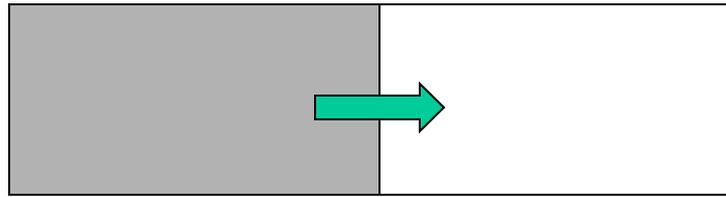
## Диффузия носителей заряда в полупроводниках



**Концентрация неосновных носителей заряда возрастает на порядки**

Рис. 34. Носители, возникшие в освещенной области полупроводника, распространяются в область тени благодаря диффузии

а) Образец  $p$ -типа закрыт металлической пластиной с прорезанной в ней щелью; б) распределение носителей при короткой вспышке света в моменты времени  $t_1 - t_4$  ( $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ); в) распределение носителей в моменты времени  $t_1 - t_4$  при включении света ( $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ ). Свет остается включенным очень долго; г) распределение носителей при выключении света  $t_1 - t_4$  ( $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ )



б) Диффузия через площадь контакта двух полубесконечных твердых тел. Исходное распределение концентрации в системе при  $t=0$  следующее:

$$c=0 \text{ при } x>0, \quad c=c_0 \text{ при } x<0. \quad (1.43)$$

Последовательное решение задачи (см., например, [38]) приводит к следующей зависимости  $c(x, t)$  (см. рис. 1.7):

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} (1 - \operatorname{erf} z), \quad (1.44)$$

где

$$\operatorname{erf} z = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^z e^{-y^2} dy, \quad z = \frac{x}{2(Dt)^{1/2}}. \quad (1.45)$$

Функция  $\operatorname{erf} z$  — табулируемая, и ее значения приводятся в соответствующих математических справочниках.

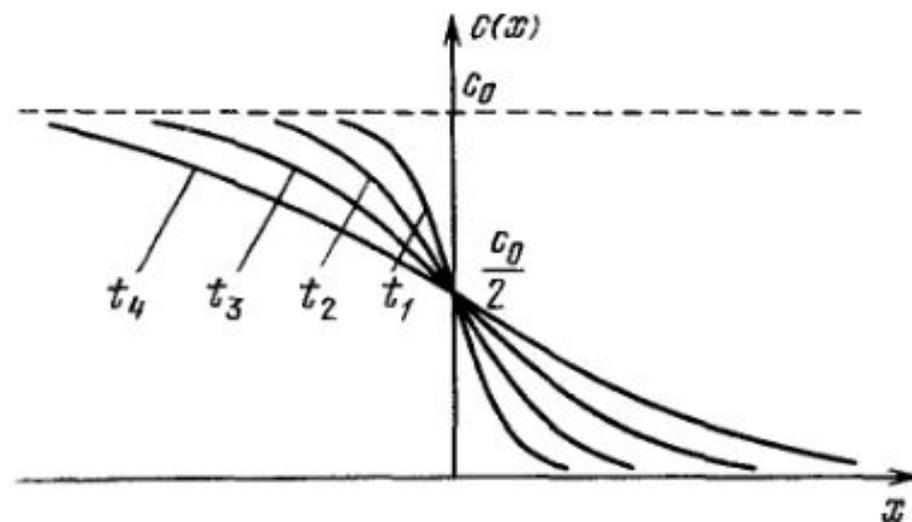


Рис 1.7. Распределение концентрации при диффузии из полубесконечного пространства.  $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$ .

Необходимо обратить внимание на следующую особенность записанного решения (1.44). Так как отношение  $c/c_0$  однозначно определяется величиной  $\operatorname{erf} z$ , то плоскость, параллельная начальной плоскости контакта, соответствующая данному значению  $c/c_0$ , отдалается от плоскости начального контакта  $x=0$  по закону  $x=2(Dt)^{1/2}$ , т. е. движется со скоростью  $\dot{x}=(D/t)^{1/2}$ .

Покоящейся является плоскость исходного контакта, так как при  $x=0$  имеем  $z=0$  и  $\operatorname{erf} z=0$ .

## Время выравнивания, длина распространения (размерные соображения)

Если концентрация раствора в различных его местах различна, то, как мы уже знаем, благодаря диффузии с течением времени состав раствора выравнивается. Определим порядок величины времени  $t$ , необходимого для выравнивания. Это можно сделать, исходя из соображений о размерности тех величин, от которых это время может зависеть.

Прежде всего очевидно, что время  $t$  не может зависеть от величины самих концентраций в растворе. Действительно, если все концентрации изменить в некоторое число раз, то во столько же раз изменится и диффузионный поток, производящий выравнивание концентраций; время же выравнивания останется, следовательно, прежним.

Единственными физическими величинами, от которых может зависеть время  $t$  диффузионного выравнивания, являются коэффициент диффузии  $D$  в данной среде и размеры той области среды, в которой концентрации различны. Обозначим через  $L$  порядок величины этих размеров (линейных).

Размерности величин  $D$  и  $L$ :  $[D] = \text{см}^2/\text{сек}$ ,  $[L] = \text{см}$ . Очевидно, что из них можно составить всего одну комбинацию, которая имела бы размерность времени:  $L^2/D$ . Ей и должен быть равен порядок величины времени  $t$ :

$$t \sim \frac{L^2}{D}.$$

$$t \sim L^2/D$$

благодаря диффузии это скопление растворенного вещества будет «рассасываться», распределяясь по всему большому объему растворителя. Каково среднее расстояние  $L$ , на которое успеет распространиться диффундирующее вещество за промежуток времени  $t$ ? Другими словами, мы хотим определить теперь расстояние по времени, а не время по расстоянию. Очевидно, что ответ на этот вопрос дается той же формулой, которую надо представить теперь в виде

$$L \sim \sqrt{Dt}.$$

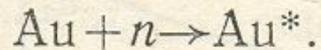
Таким образом, за время  $t$  диффундирующее вещество распространяется на расстояние, пропорциональное  $\sqrt{t}$ .

$$L \sim t^{1/2}$$

# *Разновидности диффузии в кристаллах*

## Явление -невидимка

а) Самодиффузия — явление трансляционных перескоков собственных атомов в кристаллической матрице за счет флуктуаций тепловой энергии кристалла. Самодиффузия, играющая большую роль в процессах полиморфных превращений, рекристаллизации, спекании порошков и т. п., представляет явление-невидимку, прямое изучение которого стало возможным только с помощью меченых атомов. Первое исследование самодиффузии выполнено на золоте (дипломная работа студента ЛГУ А. Загрубского, 1937 г.): искусственная радиоактивность возникла после облучения нейтронами золота:



Тонкий слой радиоактивного золота  $\text{Au}^*$  наносился на торец образца электролизом. Скорость самодиффузии  $\text{Au}^*$  определялась по уменьшению активности препарата после отжигов при высоких температурах, и с помощью уравнения Фика находилась температурная зависимость коэффициента самодиффузии  $D = D(T)$ , определяемая экспоненциальной формулой  $D = D_0 e^{-q/kT}$ , где  $q$  — энергия активации самодиффузии, равная для золота 2,7 эВ, что составляет  $\sim 2/3L$  (теплоты сублимации).

## Гетеродиффузия

Таблица 0.4

Энергии активации диффузии и самодиффузии

Растворитель	Cu			Pb						Fe	
	Cu	Zn	Sn	Pb	Sn	Tl	Cd	Ag	Au	C	N
$q$ , эВ	2,5	1,8	1,7	1,2	1,04	0,91	0,78	0,66	0,57	1,6	1,5

мер, в  $\alpha$ -AgI энергия активации диффузии ионов серебра  $q \sim 0,03$  эВ.

Большая скорость диффузии сопровождается большой электропроводностью. Так, в  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>HgI<sub>4</sub> электропроводность при 50° С в тысячи раз превосходит электропроводность большинства других электролитов. Большая скорость диффузии катионов серебра и высокая электропроводность объясняются возможностью миграции ионов серебра по вакантным позициям в решетке, что можно рассматривать как «плавление» катионной подрешетки. Такие вещества получили название суперионных проводников.

$$D = D_0 e^{-E_D/kT}$$

б) Диффузия — трансляционные перемещения атомов примеси замещения в кристалле, в которых основную роль играет градиент концентрации. Обычно процессы диффузии приводят к выравниванию градиента и равномерному распределению атомов примесей. Температурная зависимость коэффициента диффузии определяется аналогичной экспоненциальной формулой. Энергия активации диффузии уменьшается с увеличением химического различия атомов примесей и матрицы (табл. 6.4).

В некоторых случаях скорость диффузии в твердых телах весьма значительна. Так, скорость диффузии Au в Pb при  $300^{\circ}\text{C}$  превышает скорость диффузии хлористого натрия в водном растворе при комнатной температуре. Особенно велика скорость диффузии в некоторых твердых электролитах.

ных проводников.

**в) Механизм диффузии в кристалле.** В идеальном кристалле единственно возможный механизм самодиффузии и диффузии — это *обмен местами* соседних атомов, что требует преодоления огромных потенциальных барьеров. Вероятность такого обмена ничтожно мала. В реальном кристалле возможен *вакансионный* механизм, вероятность которого значительно больше из-за снижения потенциальных барьеров, окружающих вакансию. Трансляционный перескок атома в вакансию означает появление вакансии в освободившемся узле. Таким образом, миграция атомов в кристалле сопровождается миграцией вакансий в обратном направлении. Для твердых растворов внедрения механизм диффузии заключается в перескоках внедренных атомов в соседние свободные междоузлия.

Вакансионный механизм диффузии в сплавах наглядно подтверждается следующим экспериментом (Киркендал). Стержни из меди и латуни (сплав меди и цинка) отполировывались с торцов, плотно соединялись и подвергались высокотемпературному отжигу. Через поверхность соприкосновения стержней навстречу друг другу устремлялись два диффузионных потока: атомов меди в латунь и атомов цинка из латуни в медь. Скорость диффузии цинка из латуни в медь больше, чем меди в латунь. В результате в латуни появляется избыточное число вакансий, образующих поры, видимые как черные пятнышки на микрофотографии. Беспорядочно расположенные белые и темные области являются кристаллитами (зернами) соответствующих металлов. Границы между зернами представляют собой нарушенные области, содержащие большое количество пустот (вакансий и их скоплений). Поэтому скорость диффузии по гра-

# Механизмы диффузии в кристаллах

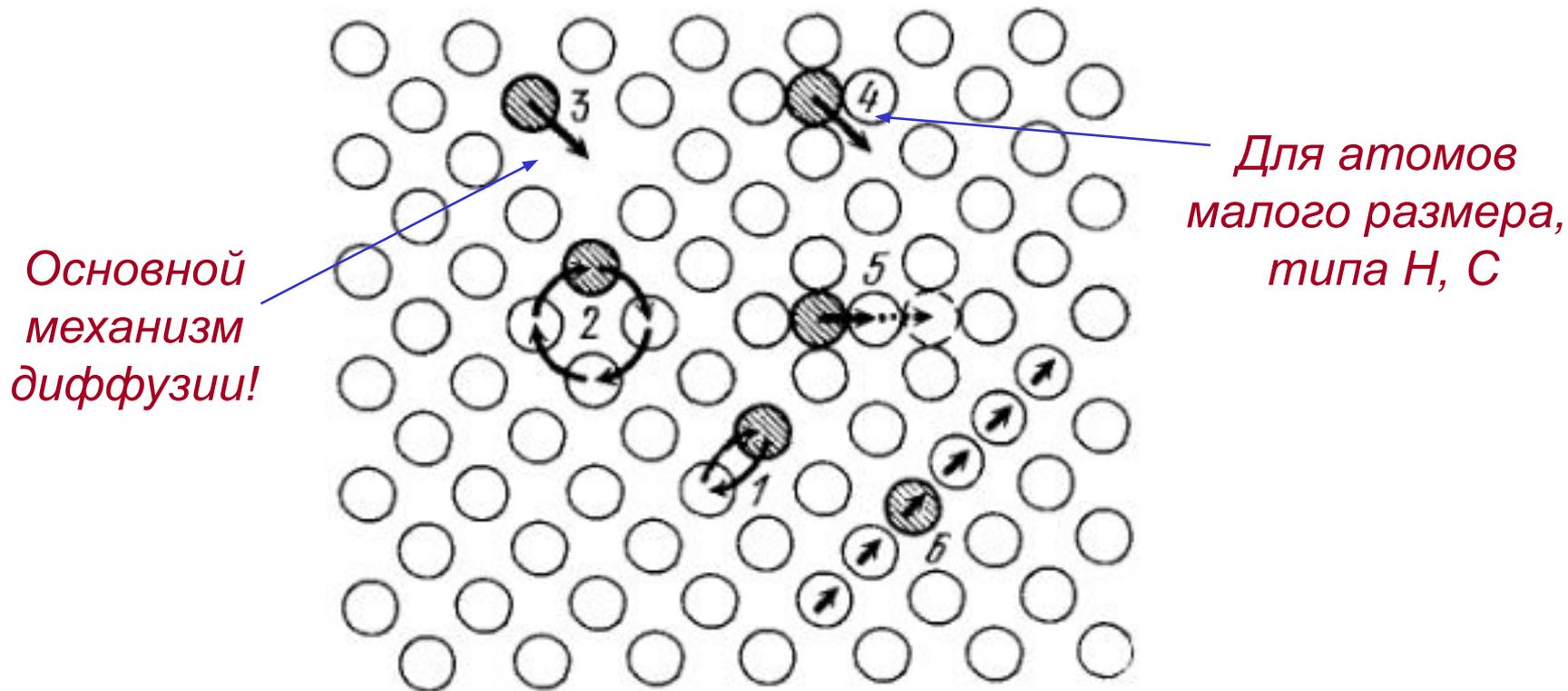
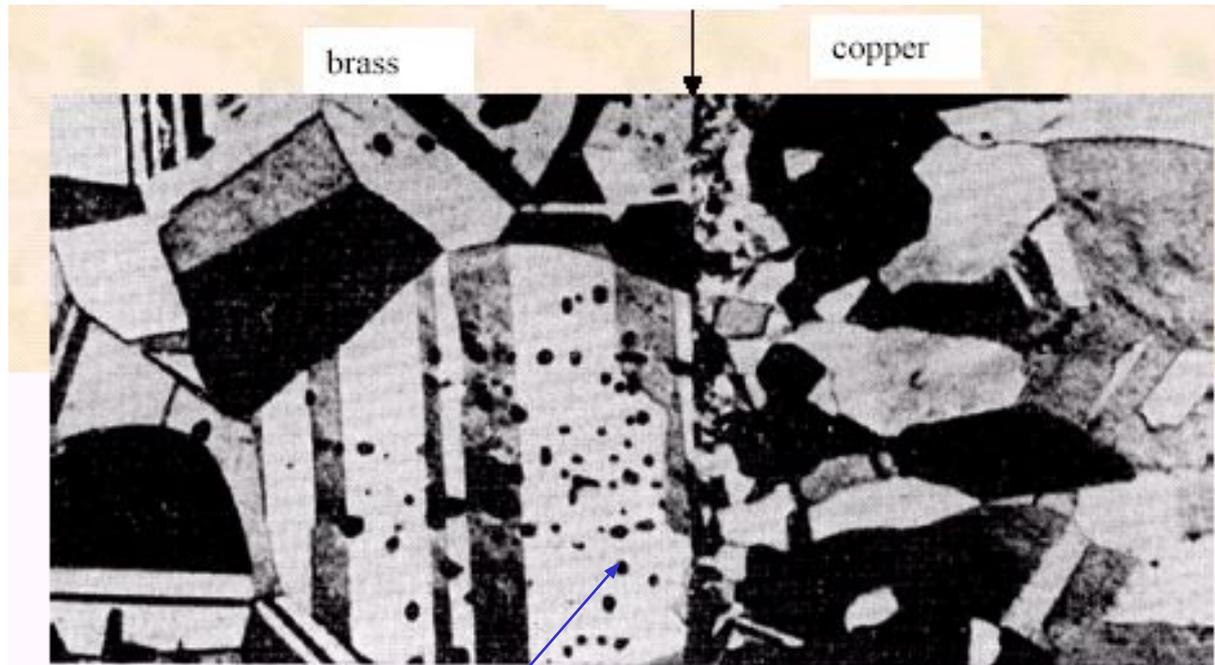


Рис. 1.3. Возможные механизмы диффузии в твердых растворах замещения: 1) простой обменный; 2) циклический обменный, или кольцевой; 3) вакансионный; 4) простой межузельный; 5) межузельный механизм вытеснения; 6) краудинный.

# Образование пор как результат взаимной диффузии



*Поры - скопления вакансий*

# Взаимная диффузия

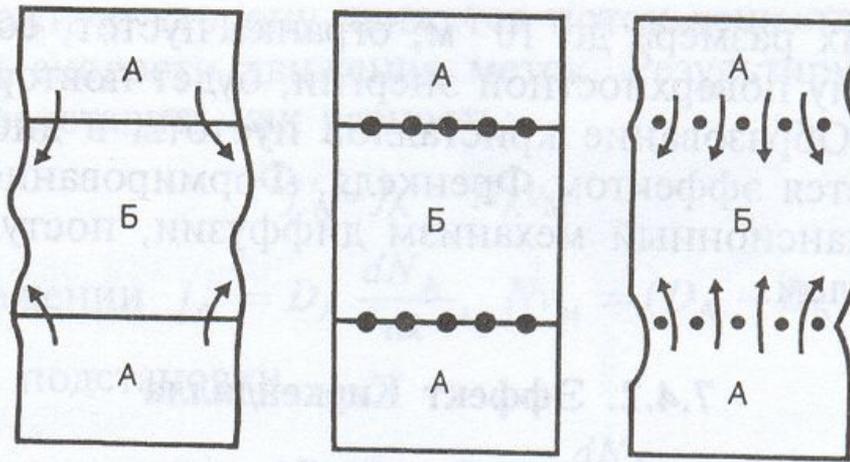


Рис. 7.9. Взаимная диффузия. Пояснения в тексте

Сразу после контакта возникают потоки атомов А в вещество Б —  $j_A$  и атомов Б —  $j_B$  в противоположном направлении. Так как всегда полная концентрация атомов  $N$  равна  $N = N_A + N_B$ , то градиенты концентраций атомов А и Б в направлении, перпендикулярном к плоскости контакта, будут равны друг другу по

абсолютной величине и противоположны по знаку:  $\frac{dN_A}{dx} = -\frac{dN_B}{dx}$ .

## Эффект Киркендалла

Для измерения направления и скоростей потоков атомов А и Б при взаимной диффузии в зоне контакта располагают тонкие проволочки из тугоплавкого металла, нерастворимого в веществах А и Б (рис. 7.9). Для того чтобы избежать осложнений, связанных с образованием пустот Френкеля, их рост подавляют, создавая небольшое давление. В том случае если  $j_A > j_B$ , зона вещества Б, расположенная между проволочками-метками, будет постепенно разбухать с увеличением расстояния между метками. Поток атомов, устремляющихся в зону Б, можно представить произведением  $Nv_m$ , где  $v_m$  — скорость движения метки. Этот поток складывается из суммы потоков атомов А и Б, т.е.

$$Nv_m = j_A - j_B, \text{ или } v_m = \frac{1}{N} (D_A - D_B) \frac{dN_A}{dx}.$$

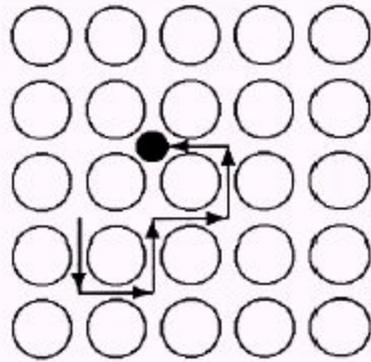
Как и следовало ожидать, линейная скорость расхождения меток друг от друга прямо пропорциональна разности коэффициентов диффузии веществ А и Б. Пластическое течение кристаллов, вызывающее движение меток и обусловленное градиентом химического потенциала при взаимной диффузии, называют эффектом Киркендалла. Разработанный им метод меток используют при химических реакциях в твердых телах для определения направления диффузионных потоков.

**Диффузия в твёрдых телах.** Процесс Д. в твёрдых телах может осуществляться с помощью неск. механизмов: обмен местами атомов кристаллич. структуры с её вакансиями, перемещение атомов по междоузлиям (см. *Межузельный атом*), одновременное циклическое перемещение неск. атомов, обмен местами двух соседних атомов. При образовании твёрдых растворов замещения преобладает обмен местами атомов и вакансий.

Коэф. Д. в твёрдых телах очень зависит от дефектов структуры, увеличиваясь с ростом их числа. Для Д. в твёрдых телах характерна экспоненц. зависимость от темп-ры с энергией активации, большей, чем у жидкостей. Коэф. Д. для цинка в медь возрастает в  $10^{14}$  раз при повышении темп-ры от  $30^{\circ}\text{C}$  до  $300^{\circ}\text{C}$ .

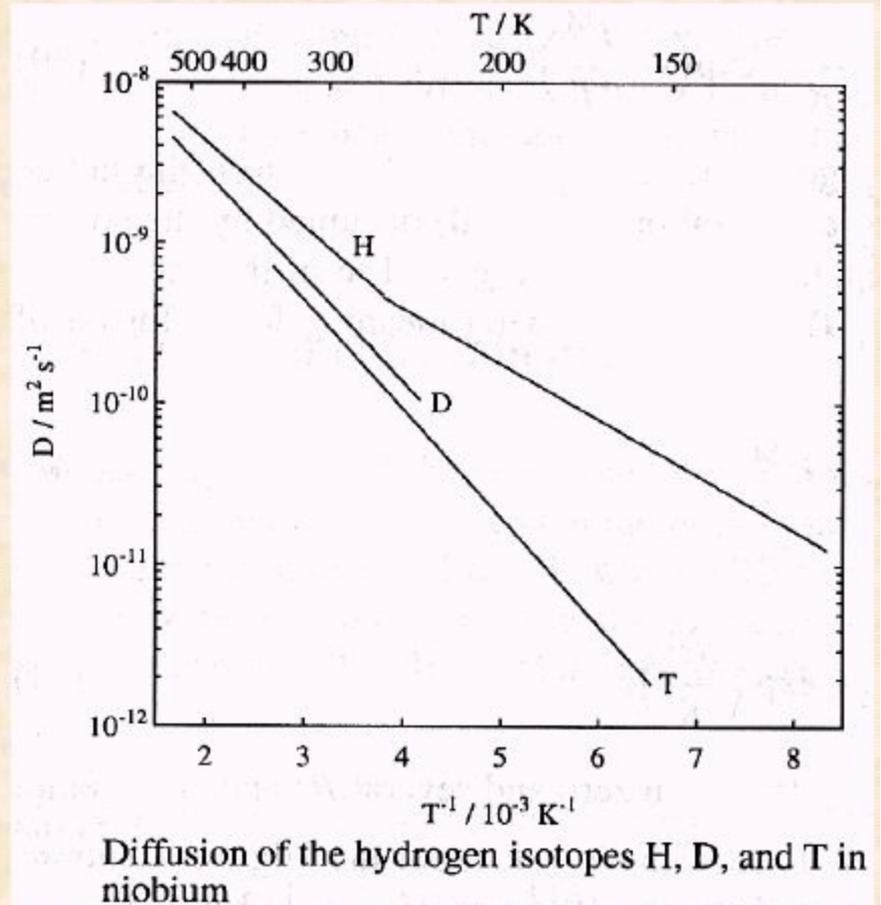
Микроскопич. теория Д. атомов, основанная на механизме перескоков по вакансиям, была развита Н. И. Френкелем [5]. Замещение атомом кристаллич. структуры вакансии связано с возможностью перехода его через потенциц. барьер. Предполагается, что после пе

# Межузельная диффузия водорода в металлах



Direct interstitial mechanism of diffusion

- hydrogen is very small: rapid diffusion
- technological application: storage of hydrogen in metals for use in fuel cells (e.g. in Ti)
- permeation of hydrogen through Pd membrane: method for purification
- isotopic effects are found:  $D_H > D_D > D_T$
- deviation of  $D_H$  below RT from Arrhenius law was explained by quantum effects (tunneling)

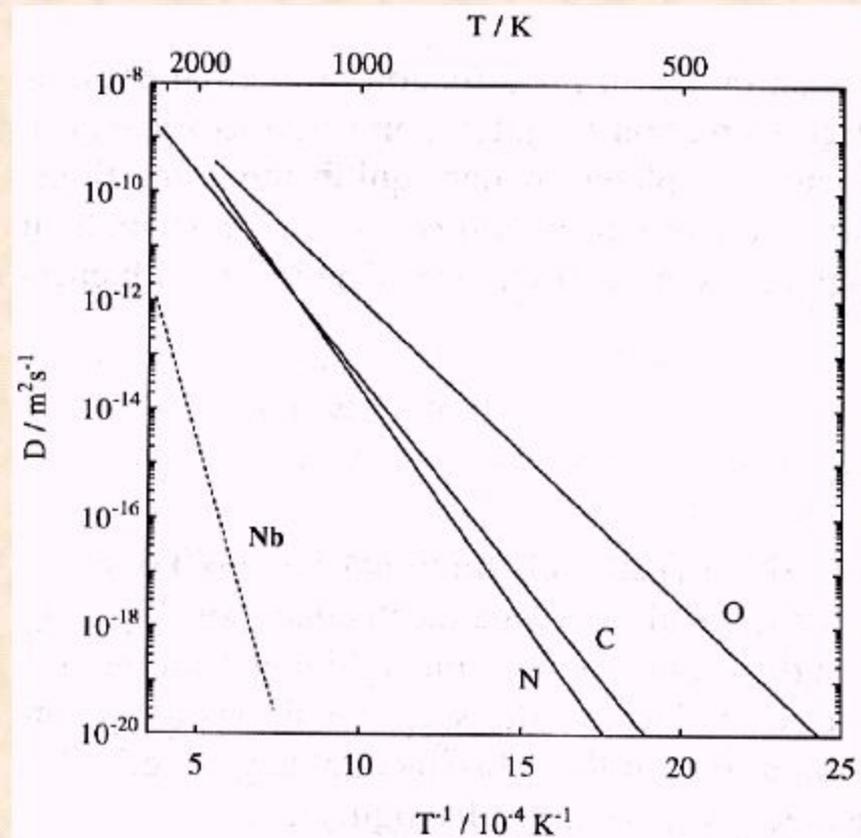


*Сколько времени понадобится водороду,  
чтобы протечь через стенку?*

$$t \sim L^2/D = ?$$

## Межузельная диффузия в металлах

- C, N, and O often dissolve interstitially in metals (e.g. in Nb)
- comparison with Nb self-diffusion shows orders of magnitude difference
- interstitial diffusivity near melting point may be as high as in liquids

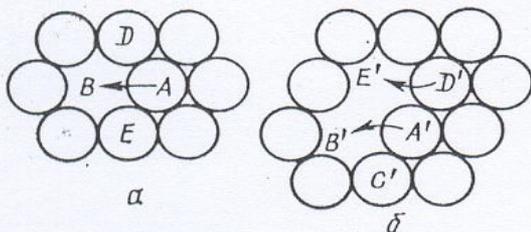


Diffusion of C, N, O and Nb in niobium

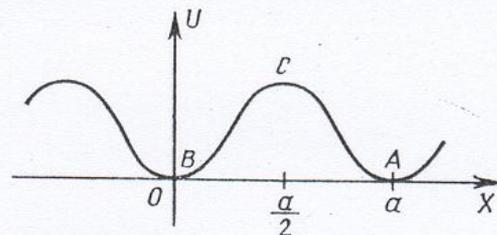
*Микроскопические (атомные) подходы  
к описанию диффузии*

## § 7. Энергия миграции вакансий и атомный механизм вакансионной диффузии

Перемещение вакансии из узла  $A$  в соседний узел  $B$  есть по существу встречное движение атома из узла  $B$  в соседнюю вакансию  $A$  и представляет собой элементарный акт самодиффузии (рис. 11,  $a$ ). Этому движению препятствуют силы отталкивания других соседних атомов, окружающих траекторию  $BA$ . В решетках с



11. Переходы атомов при миграции одиночной вакансии ( $a$ ) и бивакансии ( $b$ )



12. Потенциальная энергия атома при переходе в соседнюю вакансию

плотнейшей упаковкой атомов, например, в ГЦК решетке, на пути  $BA$  имеется одна точка  $C$ , в которой энергия мигрирующего атома максимальна. Эта точка представляет собой седловину в потенциальном рельефе (рис. 12). Разность энергий  $E(C) - E(B) = E_v^m$  есть энергия миграции вакансии\*. Ее значения для большинства кристаллов колеблются около 1 эВ, так что переход атома  $B \rightarrow A$  может произойти в результате термической флуктуации. Можно показать, что если в течение всего перехода  $B \rightarrow A$  система находится в термодинамическом равновесии, частота перехода равна [5]

$$v_{B \rightarrow A} = v_D \exp\left(-\frac{F(C) - F(B)}{k_B T}\right), \quad (7.1)$$

где  $F(M)$  — свободная энергия конфигурации  $M$ ,  $v_D$  — частота порядка лебаевской.

$E_v$

$v_D \approx 10^{13} \text{ c}^{-1}$

# Определение частоты перескоков при диффузии

В соответствии с принципом Больцмана

$$w_C/w_A = e^{-E_V/k_B T}; \quad n_C/n_A = e^{-E_V/k_B T}$$

где  $W_1$  и  $W_2$  вероятности пребывания атомов в состоянии А и С, соответственно,  $n_C$  и  $n_A$  – населенности соответствующих уровней

$$n_C = \nu t; \quad n_A = \nu_0 t$$

$\nu$  – число перескоков в единицу времени

$$\nu = \nu_0 e^{-E_V/k_B T}$$

$$\nu_0 = v_{36}/a = (3 \cdot 10^3 \text{ м/сек})/3 \cdot 10^{-10} \text{ м} \approx 10^{13} \text{ зц}$$

$$\nu_0 \approx \nu_D$$

# Дисперсионные кривые для нормальных колебаний решетки

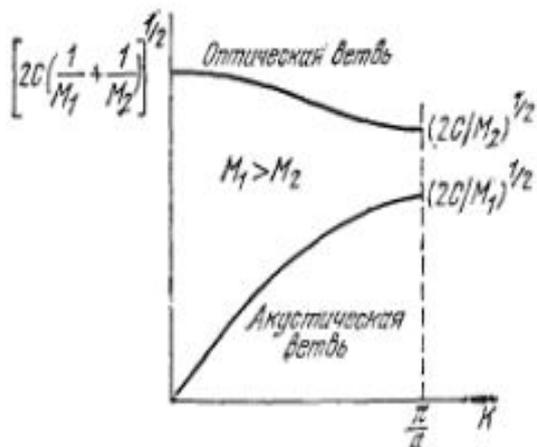


Рис. 5.17а. Оптические и акустические фоновые ветви дисперсионного  $\omega$  для двухатомной линейной решетки. Показаны предельные значения  $\omega$  при  $K=0$  и  $K=K_{\max}=\pi/a$ , где  $a$  — постоянная решетки.

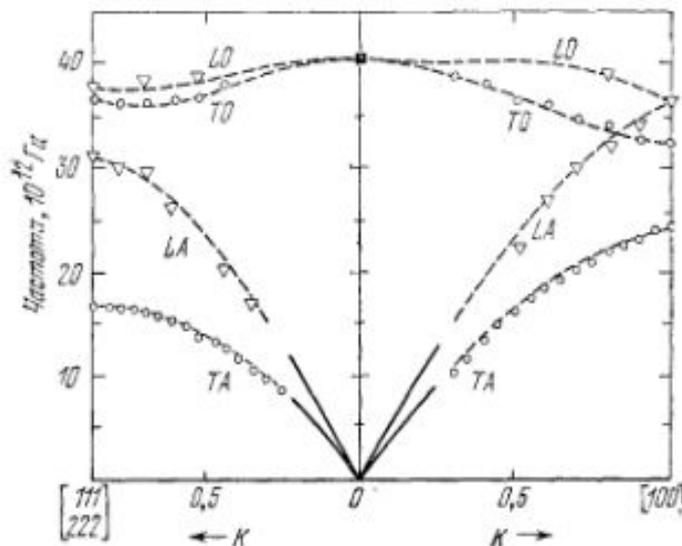


Рис. 5.17б. Экспериментальные дисперсионные кривые зависимости  $\omega$  от  $K$  для алмаза в направлениях [100] и [111], где  $K$  — приведенный волновой вектор в единицах  $\pi/a$ . Обращает на себя внимание существование оптической и акустической ветвей, характерное для кристалла с двумя атомами (даже одинаковыми) на примитивную ячейку. Правая половина рисунка отно-

$$\omega = v_{зв} k; \quad k = 2\pi/\lambda; \quad \omega = 2\pi \nu$$

$$\nu = v_{зв} / \lambda \approx v_{зв} / a$$

## Оценки частоты перескоков при диффузии

$$v = v_0 \exp(-E_v / k_B T)$$

$$v_0 \approx 10^{13} \text{ с}^{-1}$$

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К } 300 \text{ К} = 4.2 \cdot 10^{-14} \text{ эрг} \approx 2.6 \cdot 10^{-2} \text{ эВ}$$

$$E_v = 0.75 \text{ эВ}; \quad e^{-30} \approx 10^{-13}$$

При комнатной температуре  
 $\approx 1$  прыжок в секунду

Вблизи температуры плавления:

$$k_B T = 1.4 \cdot 10^{-16} \text{ эрг/К } 1200 \text{ К} \approx 0.1 \text{ эВ}$$

$$E_v = 0.75 \text{ эВ}; \quad e^{-7.5} \approx 5 \times 10^{-4}$$

$\approx 5 \times 10^9$  прыжков в секунду !

# Броуновское движение

**БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ** (броуновское движение) — беспорядочное движение малых частиц, взвешенных в жидкости или газе, происходящее под действием ударов молекул окружающей среды. Исследовано в 1827 г. Броуном (Braun; R. Brown), к-рый наблюдал в микроскоп движение цветочной пыльцы, введенной в воду. Наблюдаемые частицы (броуновские) размером  $\sim 1$  мкм и менее совершают беспорядочные независимые движения, описывая сложные зигзагообразные траектории. Интенсивность Б. д. не зависит от времени, но возрастает с ростом темп-ры среды, уменьшением её вязкости и размеров частиц (независимо от их хим. природы). Подлинная теория Б. д. была дана А. Эйнштейном (A. Einstein) и М. Смолуховским (M. Smoluchowski) в 1905 г.

Причины Б. д. — тепловое движение молекул среды в отсутствие точной компенсации ударов, испытываемых частицей со стороны окружающих её молекул, т. е. Б. д. обусловлено *флуктуациями* давления. Удары молекул среды приводят частицу в беспорядочное движение: скорость её быстро меняется по величине и направлению. Если фиксировать положение частиц через небольшие равные промежутки времени, то построенная таким методом траектория оказывается чрезвычайно сложной и запутанной (рис.).

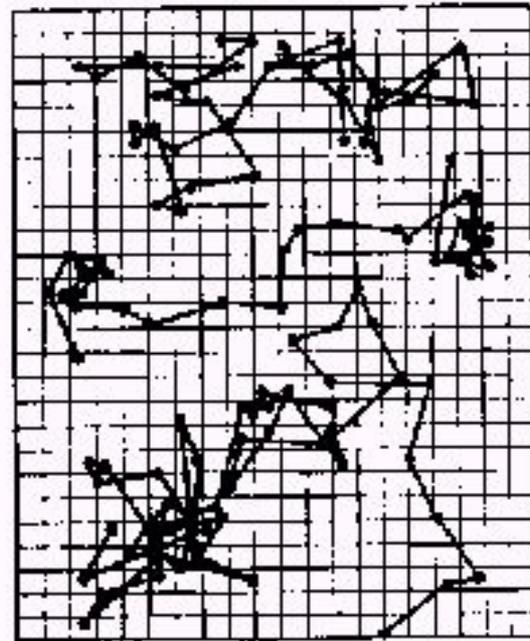
наблюдения  $\tau$  достаточно велики, чтобы силы, действующие на частицу со стороны молекул среды, много раз меняли своё направление, то ср. квадрат проекции её смещения  $\overline{\Delta x^2}$  на к.-л. ось (в отсутствие др. внеш. сил) пропорционален времени  $\tau$  (заков Эйнштейна):

$$\langle x^2 \rangle \sim Dt$$

$$\overline{\Delta x^2} = 2Dt, \quad (1)$$

где  $D$  — коэф. диффузии сферич. частиц радиусом  $a$  темп-ра,  $\eta$  — динамич. вязкость среды). При выводе закона Эйнштейна предполагается, что смещения частицы в любом направлении равновероятны и что можно пренебречь перницей броуновской частицы по сравнению с влиянием сил трения (это допустимо для достаточно больших  $\tau$ ). Ф-ла для коэф.  $D$  основана на применении *Закона Стокса* для гидродинамич. сопротивления движению сферы радиусом  $a$  в вязкой жидкости. Соотношения для  $\overline{\Delta x^2}$  и  $D$  были экспериментально подтверждены измерениями Ж. Перрена (J. Perrin) и Т. Сведберга (T. Svedberg). Из этих измерений экспериментально определены постоянная Больцмана  $k$  и

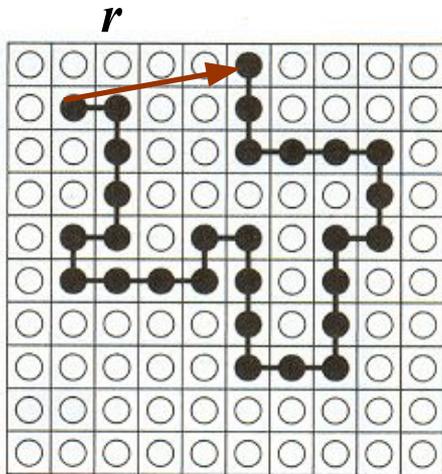
броуновской частицы. Для  $a$ :  $D = kT/6\pi\eta a$  ( $T$  — абс.



Броуновское движение трёх частиц гуммигута в воде (по Перрену). Точками отмечены положения частиц через каждые 30 с. Радиус частиц 0,52 мкм, расстояние между делениями сетки 1,4 мкм.

и *Авогадро постоянная*  $N_A$ .

# Броуновское движение (случайные блуждания на периодической решетке)



Вектор  $r$ , соединяющий начальное и конечное положение частицы, равен сумме  $N$  векторов, отвечающих отдельным шагам

$$\mathbf{r} = \mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2 + \dots + \mathbf{a}_N = \sum \mathbf{a}_n$$

Среднеквадратичное значение  $r$  равно:  $\langle r^2 \rangle = \sum \sum \langle \mathbf{a}_n \mathbf{a}_m \rangle = \sum \mathbf{a}_n^2 = Na^2 = R_0^2$

так как ориентации различных векторов  $\mathbf{a}_n$  совершенно не коррелируют

$$\langle r \rangle = 0; \quad \langle \mathbf{a}_n \mathbf{a}_m \rangle = a^2, n=m; \quad \langle \mathbf{a}_n \mathbf{a}_m \rangle = 0, n \neq m$$

Траектория случайного блуждания имеет характерный размер  $R_0 = N^{1/2}a$

$$R_0^2 = N a^2 = v a^2 t = D_v t \quad N = v t; \quad D_v = v a^2$$

( $D_v$  - коэффициент диффузии броуновской частицы;  $t$  - время;  $v$  - частота перескоков)

# Задача

Образец алюминия резко охлаждают от высокой температуры до 300 К. Определите среднее время жизни избыточных вакансий, предполагая, что вакансия аннигилирует, когда атом ее заполняет. Энергия самодиффузии атома составляет 1.5 эВ. Энергия образования вакансий в Al равна 0.75 эВ. Атомы колеблются относительно своих равновесных положений с частотой  $\approx 10^{13}$  гц. Предполагается, что каждая вакансия отходит в среднем на 300 нм от своего исходного положения. Атомное расстояние в Al составляет 0.29 нм. (Учтите, что диффузия осуществляется в процессе случайного блуждания, при котором пройденное расстояние пропорционально (числу прыжков)<sup>1/2</sup>.)

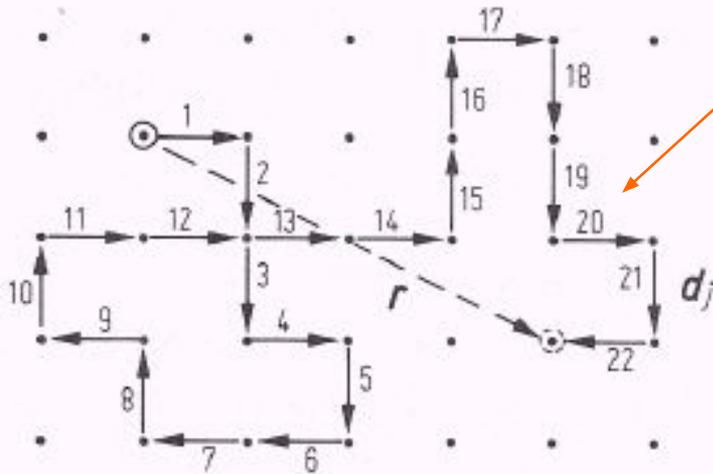
# Как далеко может зайти пьяный?

Броуновское движение:  $\langle x \rangle \neq Vt$ ;  $\langle x^2 \rangle = Dt$ , где  $D$  коэффициент диффузии Броуновской частицы.

$$W \sim \exp(-r^2/2Dt)$$

- вероятность для частицы отойти на расстояние  $r$  от начального положения за время  $t$ , отсюда и следует, что  $\langle x^2 \rangle = Dt$

Микроскопическая модель диффузии под действием внешних сил



$$F = - d\mu/dx = - (k_B T)(1/c)dc/dx$$

В отличие от Броуновского движения здесь силы носят не стохастический характер, а направлены против градиента концентрации -  
- имеется дрейфовая скорость

Таким образом,  $D_v = \nu a^2$

Пусть  $\nu_D$  есть типичная для решетки атомная частота порядка дебаевской частоты ( $\nu_D \sim \sim 10^{13} \text{ с}^{-1}$  в кристалле). Число эффективных элементарных прыжков для данной позиции пропорционально  $\nu_D$  и  $z$ , числу доступных соседних позиций.

В итоге имеем для коэффициента диффузии:

$$D_v = z a^2 \nu_0 e^{-E_v / k_B T}$$

$$\nu_0 \equiv \nu_D$$

## Соотношение Эйнштейна (1)

**8.6.2.2 Соотношение Эйнштейна для вакансий.** Предположим что на точечный дефект действует сила  $F$ , помогающая набрать активационную энергию  $U_{vm}$  прыжка, понижая высоту барьера на  $Fa/2$ . В направлении вдоль  $\mathbf{F}$  эффективная энергия миграции есть  $U_{vm} - Fa/2$ , в противоположном направлении она равна  $U_{vm} + Fa/2$ . Число эффективных прыжков в направлении  $\mathbf{F}$  в единицу времени есть, следовательно,

$$\delta\nu = \nu_d \left( \exp \frac{1}{2} \frac{aF}{k_B T} - \exp -\frac{1}{2} \frac{aF}{k_B T} \right). \quad (8.51)$$

Это выражение принимает во внимание только прыжки вперед-назад. Пусть  $aF \ll k_B T$ . Разлагая экспоненты, получаем дрейфовую скорость вдоль  $\mathbf{F}$

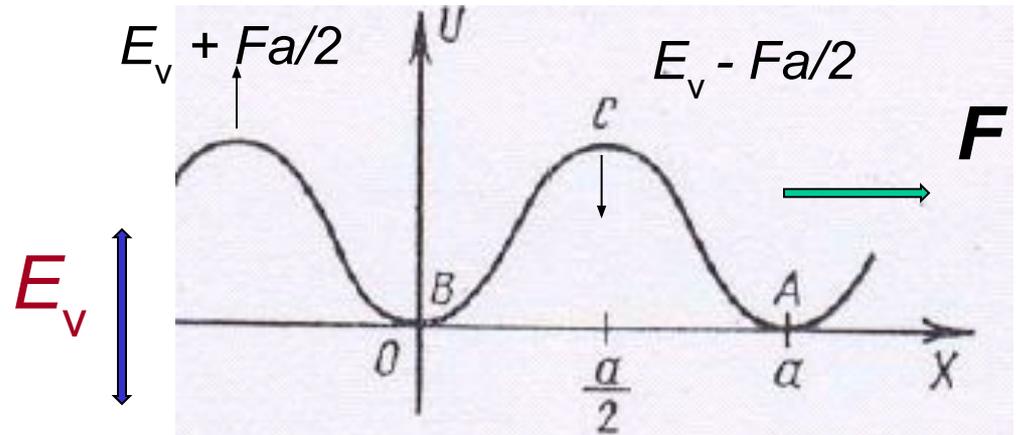
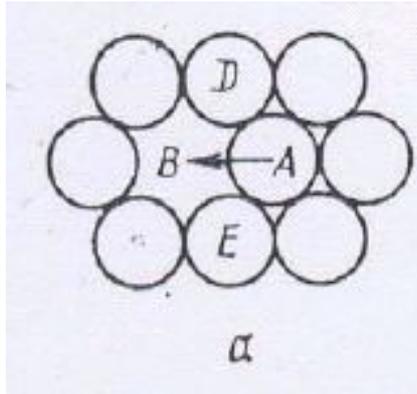
$$v = \delta\nu a = \nu_d \frac{a^2 F}{k_B T}, \quad \mu_{pv} = v/F$$

которую мы запишем в сжатой форме

$$\mu_{pv} = v/F \quad \mu_{pv} k_B T = D_v \quad (8.53)$$

где  $m = v/F$  называется *подвижностью* точечного дефекта. Уравнение (8.53) есть знаменитое соотношение Эйнштейна.

## Соотношение Эйнштейна (2)



Потенциальная энергия атома при переходе в соседнюю вакансию

$$v = v_0 e^{-E_v/kT}$$

$$\delta v = v_0 e^{-E_v/kT} (e^{Fa/2kT} - e^{-Fa/2kT})$$

$$Fa \ll k_B T$$

$$e^x \approx 1 + x$$

$$\mu_{pv} = \frac{v}{F} = \frac{\delta v a}{F}$$

$$\mu_{pv} = va^2/k_B T; \mu_{pv} k_B T = va^2 = D_v$$

## Коэффициент диффузии и его температурная зависимость в случае вакансионного механизма

$$D = c_v D_v; \quad D = D_0 e^{-E_D/kT}$$

$$D_v = za^2 v_0 e^{-E_v/kT}$$

$$c_v = n/N = e^{-E_{vac}/kT}$$

$$D = v_0 za^2 e^{-(E_{vac} + E_v)/kT}$$

Величину  $E_D$ , характеризующую температурную зависимость коэффициента диффузии от температуры при вакансионном механизме нельзя отождествлять с энергетическим барьером перескока. Частота переходов атомов определяется произведением вероятностей двух событий: **появления вакансии и обмена местами в паре вакансия - атом**. Поэтому  $E_D$  и является суммой двух величин: энергии образования вакансии и энергии активации перескока

$$E_D = E_{vac} + E_v$$

**Предэкспоненциальный множитель и энергия активации диффузии  
в твердых телах**

№	Система	$D_0$ , м <sup>2</sup> /с	$E_D$ , кДж/моль	Механизм диффузии	№	Система	$E_D$ , кДж/моль
1	Pb* Pb	$5 \cdot 10^{-4}$	115	ваканс.	6	Na <sup>+</sup> NaCl	49
2	Fe* Fe	$1 \cdot 10^{-6}$	284	ваканс.	7	Cl <sup>-</sup> NaCl	195
3	C Fe	$2 \cdot 10^{-5}$	85	межуз.	8	Ag <sup>+</sup> AgCl	95
4	Ge* Ge	$8 \cdot 10^{-4}$	285	ваканс.	9	Ag <sup>+</sup> AgI	9,5
5	Li Ge	$2 \cdot 10^{-7}$	47	межуз.	10	C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> ПЭ	50

Диффузия радиоактивного свинца в свинце (№ 1) — это классический пример, на котором впервые была продемонстрирована подвижность атомов кристаллической решетки. В этой системе при комнатной температуре, которая близка к  $0,5 T_{пл}$ , коэффициент диффузии мал и составляет всего  $10^{-24}$  м<sup>2</sup>/с. При измерениях  $D$  температуру повышают на 200–300°. Вакансионный механизм самодиффузии в железе (№ 2) и германии (№ 4) характеризуется высокой энергией активации. Это примеры трудно осуществляемых процессов. Однако тепловое беспорядочное движение примесных атомов в этих же кристаллах (C в Fe и Li в Ge, см. № 3 и 5) отличается значительной интенсивностью. Углерод в железе и литий в германии локализуются в межузлиях, и в структуру  $E_D$  уже не входит энтальпия образования вакансий, поэтому энергия активации соответствует высоте барьера перескоков примесных атомов по межузельям. Примеры № 6–9 иллюстрируют роль размера ионов при их

# Соотношение между $E_D$ и $T_{пл}$

Постоянство отношения  $E_D/T_{пл}$  в интервале температур от 80 (Ar) до 3600K (W) иллюстрируют данные рис. 7.5. Как и для каждого правила, существуют яркие исключения. К ним относятся о.ц.к. металлы  $Ti_\beta$ ,  $Zr_\beta$ ,  $Hf_\beta$  с аномально низкой энергией активации диффузии. Причины аномалии для них остаются предметом дискуссий до сих пор. В кинетике диффузии обсуждается роль примесей, создающих дополнительные вакансии, а также фазовых переходов, порождающих внутренние напряжения, и др.

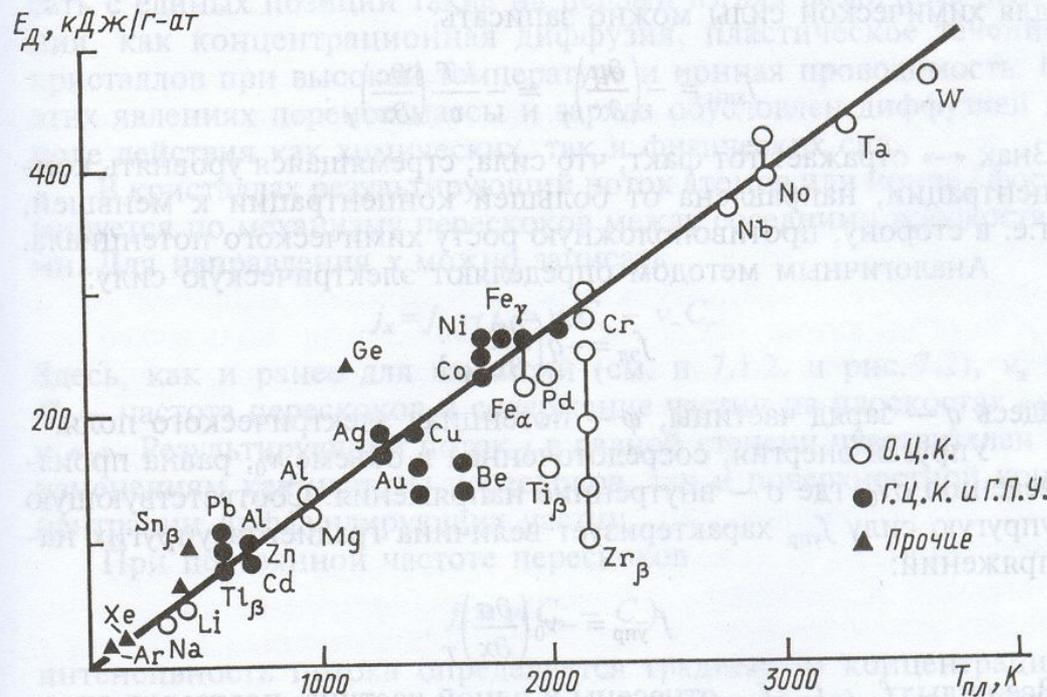


Рис. 7.5. Зависимость коэффициента диффузии от температуры плавления

*Поверхностная диффузия.  
Использование техники СТМ*

# Поверхностная диффузия

Поверхностная диффузия – это движение адсорбированных частиц, таких как атомы или молекулы, по поверхности подложки. Диффундирующие частицы могут принадлежать материалу подложки (в этом случае говорят о *самодиффузии*) или быть чужеродными (это случай *гетеродиффузии*). В большинстве случаев адсорбированная частица становится подвижной из-за термической активации и ее движение имеет вид случайного блуждания. В присутствии градиента концентрации (в более общем случае градиента химического потенциала) случайное блуждание большого числа частиц приводит к их усредненному диффузионному движению в направлении, противоположном градиенту. На процесс диффузии влияют многие факторы, такие как взаимодействие между диффундирующими частицами, образование поверхностных фаз, присутствие дефектов и так далее.

## Атомные механизмы поверхностной диффузии

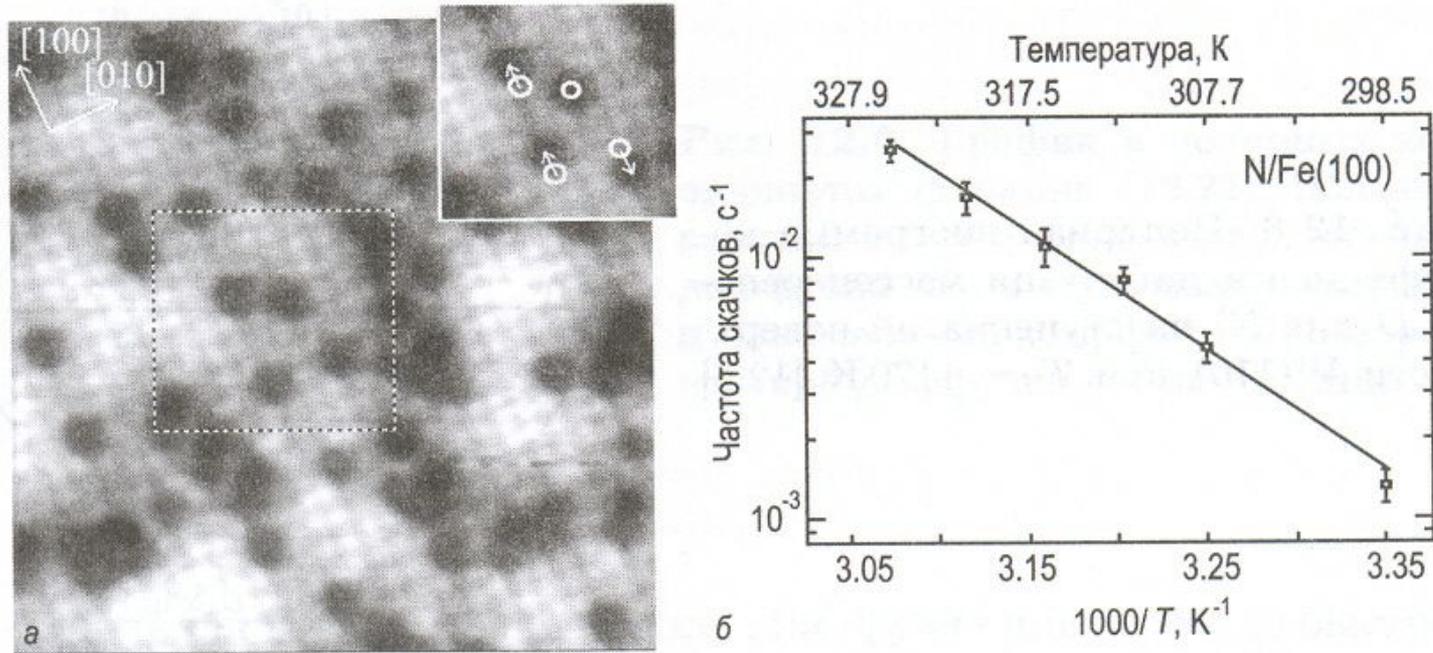
Эксперимент и теория свидетельствуют, что поверхностная диффузия может протекать за счет различных атомных механизмов. Некоторые из основных механизмов представлены ниже.

### Прыжковый механизм

Диффузионный механизм, элементарным актом которого является термически активированный перескок из одного равновесного адсорбционного положения в другое, называют *прыжковым* (*hopping*) механизмом. Хотя это простейший из возможных механизмов, оказывается, что он дает правильное общее описание самодиффузии и гетеродиффузии в многочисленных реальных системах. В качестве примера на рис. 12.9 и 12.10 проиллюстрирована прыжковая диффузия отдельных адатомов азота на поверхности Fe(100). В эксперименте [12.7] снимался СТМ фильм с выбранного участка поверхности Fe(100) с адсорбированными атомами азота при фиксированных температурах в диапазоне от 299 до 325 К. Скорость записи составляла от 6 до 30 изображений в минуту. На рис. 12.9, а показан один «кадр» из этого СТМ фильма. Атомы азота (видны как затемненные участки на СТМ изображении) занимают положения в углублениях между четырьмя соседними атомами Fe поверхности Fe(100). Отслеживая движение отдельных атомов в СТМ фильме, было установлено, что скорость перескоков подчиняется соотношению Аррениуса с предэкспоненциальным множителем  $\nu_0 = 4,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$  и диффузионным барьером  $E_{diff} = 0,92 \pm 0,04 \text{ эВ}$  (рис. 12.9, б).

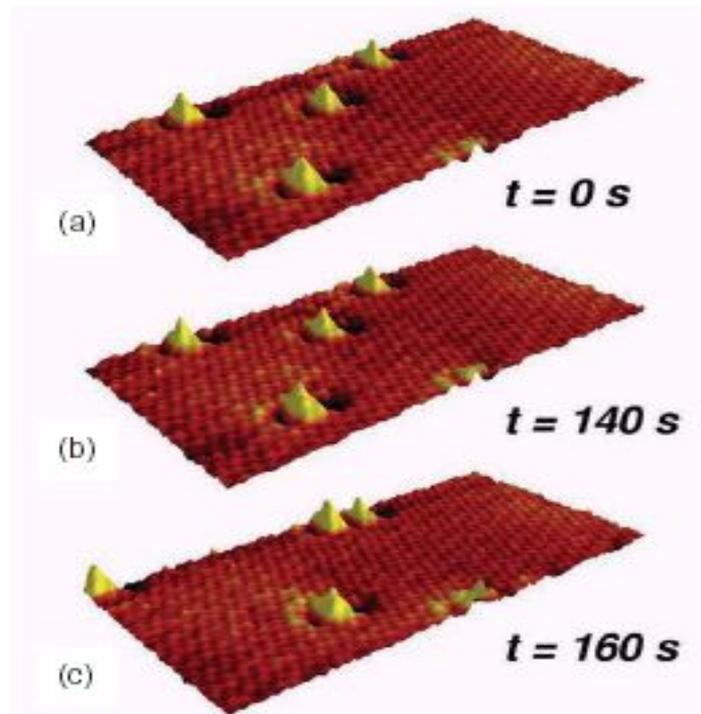
*адатомы!*

# Использование СТМ для изучения поверхностной диффузии



**Рис. 12.9.** Прыжковая диффузия адатомов азота на поверхности Fe(100),  
*a* – СТМ изображение ( $78 \times 76 \text{ \AA}^2$ ) из СТМ фильма, записанного при 300 К. На вставке показана область, обведенная пунктирной линией, 62 секунды спустя. Адаомы азота видны как темные пятна. Кружками на вставке показаны исходные положения адатомов азота. Можно видеть, что за прошедшее время адатомы совершили один или более скачков. *б* – График Аррениуса частоты перескоков адатомов азота, из которого следует, что  $E_{diff} = 0,92 \pm 0,04 \text{ эВ}$ , а  $\nu_0 = 4,3 \times 10^{12} \text{ с}^{-1}$  [12.7]

# Определение положения атомов на поверхности в реальном масштабе времени



*Fig. 1 Illustration of the power of SPM movies<sup>5</sup>. Three atomically resolved STM images ( $14 \times 7 \text{ nm}^2$ ) show the diffusion of four embedded atoms within the outermost layer of a Cu(001) surface. During the first 140 s, the atoms are stationary, while in the next time interval of 20 s all four move over multiple lattice spacings. This peculiar motion is because of 'slide-puzzle' diffusion of surface vacancies in the Cu lattice<sup>6-10</sup>. (Reprinted with permission from<sup>6</sup>. © 2000 Nature Publishing Group.)*