

**Вазанков Д.Б., Осика Д.В., Капуста Б.І.**

*Автомобільно-дорожній інститут донецького вищого навчального закладу  
Донецького Національного Технічного Університету, Україна*

### **Поверхнева дифузія**

Поверхнева дифузія представляє собою поширення речовини по поверхні твердого тіла. Встановлено, що мікромеханізми дифузії залежать від структури, динаміки й електронних параметрів поверхні.

Результати досліджень поверхневої дифузії говорять про те, що за формальними характеристиками і фізичними механізмами масоперенос на границі кристал—вакуум принципово відрізняється від спостерігаемого в об'ємі. На поверхні різко змінюється атомна структура, динаміка, електронний спектр. Тому в розглянутій проблемі багато питань залишаються відкритими: можливість масопереносу, що протікає по кластерному механізму з низькими значеннями енергії активації; співвідношення внесків у дифузію, обумовлених атомним потенційним рельєфом поверхні і її природньою шорсткістю; способи впливу адсорбованих атомів і молекул на само- і гетеродифузію вздовж границі кристалу (роль «третьої» компоненти); дифузійна проникливість приповерхневої області й ін.

#### **Основні уявлення про масоперенос на поверхні твердого тіла**

Поверхнева дифузія протікає шляхом міграції не тільки поодиноких атомів, але і їх об'єднань (острівців). Розглянемо ці можливості, почавши з моноатомного механізму дифузії.

При концентрації адсорбованих часток (тобто атомів, що дифундують)  $n_a$  набагато меншої ніж моношарова, дифузія подібна броунівському руху. Такий механізм одержав назву «перекотиполе». Суть його полягає у відриві атома від якого-небудь центра адсорбції з наступним зсувом на відстані, набагато

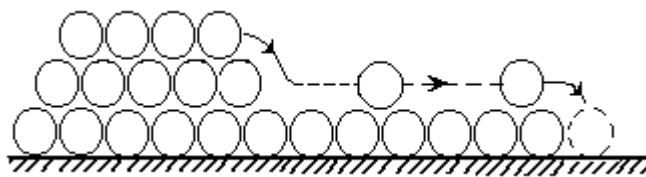
перевищуючі постійну грати  $a$ . Енергія активації дифузії  $E_a$  являє собою суму енергій відриву атома і його наступного переміщення по ділянці поверхні.

При збільшенні концентрації дифузанта енергія активації може значно зменшитись. В цьому випадку коефіцієнт поверхневої дифузії буде описуватись вираженням

$$D_s = D_s^0 \left[ 1 - \frac{a^2 n_a}{kT} \frac{\partial E_s}{\partial n_a} \right], \quad (1)$$

де  $E_s$  — поверхнева енергія. З цієї формули видно, що при збільшенні  $n_a$ , якщо  $\left( \frac{\partial E_s}{\partial n_a} \right) > 0$ , можливо не тільки зупинити потік за градієнтом концентрації, а і змінити його знак, тобто перенос речовини може йти проти градієнту концентрації (але згідно з градієнтом хімічного потенціалу). Таке явище називається східною дифузією.

При покриттях, що перевищують моношарове, часто спостерігається дифузія, що описується так званим механізмом розгортаючоїся ковдри.



**Рис. 1.** Поверхнева дифузія за механізмом розгортаючоїся ковдри.

Суть цього процесу полягає в швидкій самодифузії адсорбованої речовини в другому та послідовних шарах при загальмованій гетеродифузії адсорбованих атомів першого шару по підложці. Така ситуація виникає, коли сила хімічних зв'язків між адсорбованими атомами менше сили їх взаємодії з підложкою. При

цьому частинки адсорбату, рухаючись по адсорбованій плівці, поширюються по підложці та добудовують перший плотноспакований шар (див. рис.1 ).

Реальна поверхня, навіть якщо на ній немає домішок, поряд з атомним потенційним рельєфом має і хаотичний геометричний рельєф. Геометричний рельєф складається з ямок, терас та поодиноких атомів. Тераси являють собою площадки з лінійними розмірами порядку  $100 \text{ \AA}^0$  та висотою 1—2 атомних шари. Наявність таких нерегулярностей термодинамічно виправдано, як і існування визначеної концентрації вакансій. За пружністю тонкий (близько  $10^{-7}$  см) приповерхневий шар кристалу поступається об'єму, що сприяє посиленій генерації вакансій на поверхні і полегшує міграцію адсорбованих на ній часток.

Причиною розвитку поверхневого рельєфу є також наявність виходів дислокацій, які, термічно роз'ятрюючись, зменшують поверхневу енергію. Дефекти, перераховані вище, є стоками для атомів, що дифундують, і визначають енергію їхнього переходу в активований стан. Дефекти обмежують довжину елементарного стрибка атомів, що дифундують, тому вони здатні змінити кривизну фронту дифузії. Останнє призводить до появи додаткового градієнта хімічного потенціалу, що впливає на величину дифузійного потоку.

Розглянемо параметри, що характеризують моноатомну поверхневу дифузію. Дифузійний потік визначається коефіцієнтом  $D_s$ , в якому передокспонента  $D_s^0$  може бути записана у вигляді

$$D_s^0 = \delta^2 \nu \exp\left(\frac{\Delta S}{k}\right), \quad (2)$$

де  $\delta$  — довжина елементарного стрибка;  $\nu$  - частота коливань атома у вузлі ґрат (близько  $10^{13} \text{ c}^{-1}$ );  $\Delta S$  — зміна ентропії системи в процесі дифузії. Для об'єму кристалів установлені сильні зміни значення передокспоненти від речовини до речовини ( $10^{-4} — 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{c}$ ), які не можна пояснити відмінностями значень  $\delta$  і  $\nu$ . Тому теорія розглядає ентропію системи як основний фактор, що визначає величину  $D_s$ . Аналіз показав, що величина  $\Delta S$  є функцією пружних властивостей

кристала (модуля зрушення, теплового розширення) і енергії активації ( $\Delta S \sim E_a$ ). Це означає, що навіть при порівняно невеликих величинах  $E_a$  можлива підвищена міграція адсорбційних атомів завдяки великим значенням передекспоненти  $D_S^0$ .

Великим острівцям зі значним числом атомів (більше  $10^3$ ) властива міграція по поверхні кристалів як єдиного цілого. У більшості випадків острівці створюються на різних нерегулярностях підкладки, таких, як деякі види геометричного рельєфу, крапкові дефекти, домішки і т. ін.

Підвищена міграційна здатність атомних об'єднань має таке пояснення. Створення мікрочастини, що володіє високою дифузійною рухливістю, викликано досить міцними хімічними зв'язками між адсорбованими атомами, що перевищують силу їхньої взаємодії з підкладкою. За таких умов частки, що входять у кластер, не розташовуються в ямах потенційного рельєфу поверхні. В цьому випадку зниження енергії активації наочно демонструється на прикладі острівця, що складається з двох атомів. Зсув його на поверхні не вимагає великих енергетичних витрат, оскільки при цьому зберігається конфігурація компонентів острівця стосовно атомного потенційного рельєфу підкладки (атом у ямі й атом на вершині рельєфу). Рух більш великих об'єднань визначається не стільки атомним рельєфом, скільки різними структурними й електричними макродефектами.

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Swarezentruber B.S. // Phys. Rev. Lett. – 1996, v. 76, №3. - с. 459-462.
2. W.G. Wolfer. Diffusion of point defects in a stress gradient. //Scripta METALLURGICA, 1971, 5, №11, p. 1017 – 1022.
3. Абызов А.С., Слезов В.В., Танатаров Л.В. О роли вакансий в релаксации напряжений вокруг растущего включения новой фазы.// ФТТ, 1991, т. 33, №3. – с. 973 – 975.
4. Александров Я.Н., Зотов М.И. Внутреннее трение и дефекты в полупроводниках. – Новосибирск, 1979.
5. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов. М.:Наука, 1983.- 280 с. Блейкли Д.М. Поверхностная диффузия. М.: Металлургия, 1965. – 127 с.
6. Болотов В.В., Васильев А.В., Смирнов Л.С. Об энергии миграции простейших дефектов в германии и кремнии.// ФТП. – 1974, т. 8, вып.3. – с.518-521.
7. Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. М: Гос. изд-во физико-математической литературы, 1961. – 461 с.
8. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках. Экспериментальные аспекты. М.: Мир, 1985. – 304 с.
9. В.А. Пантелеев, Н.Е. Рудой. // ФТП, 4, 1970, с. 1368.