

УДК 545.55

ДИФФУЗИЯ В КРИСТАЛЛЕ КВАЗИМОЛЕКУЛЫ ИЗ ДВУХ АТОМНЫХ ДЕФЕКТОВ

С. В. Булярский, А. Н. Георгобиани, В. В. Светухин

Рассматривается одномерная модель диффузии двухатомного комплекса в кристалле. Получено выражение для коэффициента диффузии такого комплекса. Предложенная модель описывает диффузию следующих образований в кристаллах: два атома примеси в междоузлии, вакансия-атом примеси. Модель описывает диффузию не только комплексов, но и собственных дефектов, у которых прыжок происходит в две стадии, через возбужденное состояние. Модель может объяснить некоторые эксперименты, в которых наблюдается аномальная зависимость коэффициента диффузии от температуры. Описана температурная зависимость коэффициента диффузии атома водорода, у которого прыжок происходит в две стадии.

С понижением температуры усиливается роль межатомного взаимодействия в кристалле и формируются комплексы точечных дефектов в виде квазимолекул [1]. В данной работе рассматривается одномерная модель диффузии комплекса, состоящего из двух атомов в кристалле. Получено выражение для коэффициента диффузии такого комплекса.

Диффузию комплексов в кристалле опишем методом случайных блужданий. Рассмотрим набор параллельных плоскостей, перпендикулярных оси X и находящихся друг от друга на одинаковом расстоянии a . Пусть плоскости проходят через центры квазимолекул, состоящих из атомов сорта A и B . Предположим, что комплекс может иметь две ориентации вдоль оси X : AB и BA . Под прыжком комплекса будем понимать его перемещение из одной плоскости в соседнюю. Если комплекс имеет ориентацию AB ,

то он с вероятностью $1/\tau_{AB}$ может совершить прыжок в положительном направлении и с вероятностью $1/\tau_{BA}$ – в отрицательном направлении оси X . Пусть в плоскости i находится N_i комплексов, тогда справедливо кинетическое уравнение

$$\dot{N}_i = -N_i(w_{AB} + w_{BA}) \left[\frac{1}{\tau_{AB}} + \frac{1}{\tau_{BA}} \right] + N_{i-1} \left[\frac{w_{AB}}{\tau_{AB}} + \frac{w_{BA}}{\tau_{BA}} \right] + N_{i+1} \left[\frac{w_{AB}}{\tau_{BA}} + \frac{w_{BA}}{\tau_{AB}} \right] \quad (1)$$

$i \in NI,$

где w_{AB}, w_{BA} – вероятности иметь ориентации АВ и ВА. Предположим, что комплекс с одинаковой вероятностью имеет обе ориентации: $w_{AB} = w_{BA} = 1/2$.

Известный закон диффузии Фика можно получить из (1) при масштабных преобразованиях [2] $x = ia, N_i = C(x, t)a$ и разложении $C(x + a, t), C(x - a, t)$ в ряд по малому параметру a до членов второго порядка. При этом коэффициент диффузии имеет вид

$$D = \frac{a^2}{2} \left[\frac{1}{\tau_{AB}} + \frac{1}{\tau_{BA}} \right]. \quad (2)$$

Для вычисления величин τ_{AB} сделаем следующие предположения:

а) Прыжок комплекса из одной плоскости в другую происходит через некоторое возбужденное или переходное состояние.

б) Развал комплекса отсутствует. Наибольшее расстояние между атомами А и В соответствует возбужденному состоянию.

в) Радиус взаимодействия между атомами комплекса – порядка межплоскостного расстояния. Представим потенциал взаимодействия атомов в следующем модельном представлении:

$$U(x) = \begin{cases} E_0, & \text{при } x < a \\ 0, & \text{при } x \geq a. \end{cases} \quad (3)$$

Энергетическая модель, соответствующая данным предположениям, представлена на рис. 1.

Для расчета τ_{AB} рассмотрим две соседние плоскости 1 и 2. Пусть комплекс имеет ориентацию АВ и находится в начальный момент в первой плоскости. Тогда среднее время, за которое комплекс впервые перейдет во вторую плоскость можно отождествить с τ_{AB} .

Обозначим через P_1, P_2 – вероятности найти комплекс в первой и второй плоскостях и P_b – вероятность найти комплекс в возбужденном состоянии. Возбужденное состояние

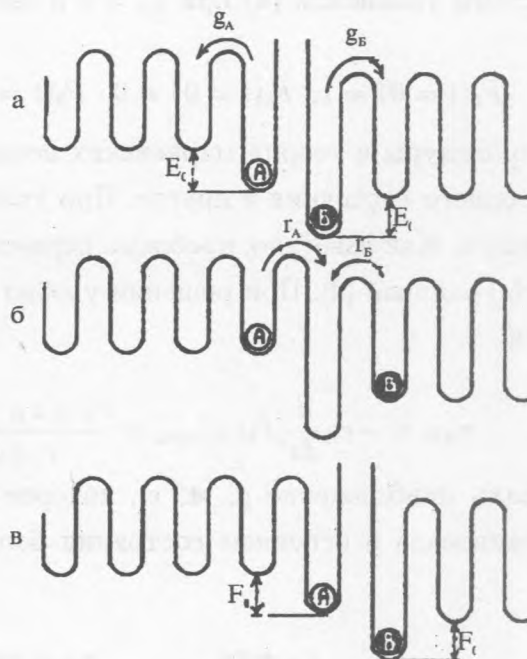


Рис. 1. Энергетическая диаграмма диффузии комплекса. Изображен переход из одного основного состояния (а) в соседнее основное состояние (в) через переходное состояние (б).

соответствует положению центра квазимолекулы между первой и второй плоскостями. Если комплекс блуждает по трем вышеуказанным состояниям, то справедлива система уравнений

$$\begin{aligned} \dot{P}_1 &= -g_B P_1 + r_B P_b \\ \dot{P}_b &= g_B P_1 - r_B P_b + g_A P_2 - r_A P_b \\ \dot{P}_2 &= -g_A P_2 + r_A P_b, \end{aligned} \quad (4)$$

где g_A, g_B – темп перехода в возбужденное состояние для атомов А и В; r_A, r_B – темп перехода в основное состояние для атомов А и В. Вычисление τ_{AB} можно провести по формуле

$$\tau_{AB} = \int_0^{\infty} t \dot{P}_2 dt, \quad (5)$$

где P_2 – решение системы уравнений (4) при $g_A = 0$ и начальных условиях

$$P_1(t=0) = 1, P_b(t=0) = 0, P_2(t=0) = 0.$$

С помощью данной процедуры в теории марковских цепей находят среднее время первого прохождения из одного состояния в другое. При условии $g_A = 0$ вторая плоскость становится поглощающей. Как известно, проблема первого прохождения совпадает с задачей с поглощающей границей [2]. При решении удобно использовать преобразование Лапласа. Легко найти

$$\tau_{AB} = -r_A \frac{d}{ds} [\hat{P}_b(s)]_{s=0} = \frac{r_A + r_B + g_B}{r_{AGB}}. \quad (6)$$

Можно использовать приближение $g_i \ll r_i$, которое выражает условие того, что время нахождения комплекса в основном состоянии больше, чем в возбужденном. В этом случае

$$\tau_{AB} = \frac{r_A + r_B}{r_{AGB}}, \quad \tau_{BA} = \frac{r_A + r_B}{r_{BGA}}. \quad (7)$$

Для g, r в самом простом случае можно использовать модель Френкеля [3, 4]:

$$g_i = \nu_i^g \exp \left\{ -\frac{E_i^g}{kT} \right\}, \quad (8)$$

$$r_i = \nu_i^r \exp \left\{ -\frac{E_i^r}{kT} \right\}, \quad i = A, B, \quad (9)$$

где E_i^α, ν_i^α – энергии активации и частотные факторы соответствующих процессов. Энергию, стоящую в формуле (8), можно записать в виде $E_i^g = E_i + E_0$, где E_i – энергия активации диффузии свободного атома i , E_0 – изменение энергии активации атомов, связанное с их комплексообразованием (взаимодействием). В соответствии с нашей моделью $E_i^r = E_i$. Учитывая вышесказанное, выражения (8), (9) можно переписать в виде

$$g_i = \frac{1}{a^2} k_i^g D_i \exp \left\{ -\frac{E_0}{kT} \right\}, \quad (10)$$

$$r_i = \frac{1}{a^2} k_i^r D_i, \quad (11)$$

где $k_i^\alpha = \frac{\nu_i^\alpha}{v_i}$, $D_i = a^2 \nu_i \exp \left\{ -\frac{E_i}{kT} \right\}$, $i = A, B$, $\alpha = g, r$. Коэффициенты k можно записать в виде $k_i^\alpha = \exp(S_i^\alpha/k)$, где $S_i^\alpha = k \ln \left(\frac{\nu_i^\alpha}{v_i} \right)$ – изменение колебательной энтропии, связанное с переходом несвязанного атома в комплекс с соответствующей конфигурацией.

$$D_H = 9,4 \cdot 10^{-3} \exp \left\{ -\frac{0,48}{kT} \right\}.$$

При 350°С

$$D_H = 4,2 \cdot 10^{-5} \exp \left\{ -\frac{0,56}{kT} \right\}.$$

Значение энергии активации удовлетворительно согласуется с расчетным в предположении диффузии водорода из m - в s -состояние и т.д. Коэффициент диффузии во всем диапазоне температур можно описать формулой (14), записанной в виде

$$D_H = \frac{1}{2A \exp \left\{ \frac{0,56}{kT} \right\} + B \exp \left\{ \frac{0,48}{kT} \right\}},$$

где $A = 20,5$, $B = 19,6$.

Коэффициенты A и B , как и следовало ожидать, приближенно равны.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] К р е г е р Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., Мир, 1969.
- [2] В а н К а м п е н Н. Г. Стохастические процессы в физике и химии. М., Высшая школа, 1990.
- [3] М а н н и н г Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., Мир, 1971.
- [4] Б о л т а к с Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., Наука, 1972.
- [5] В а в и л о в В. С., К и с е л е в В. Ф., М у к а ш е в Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. М., Наука, 1990.

Поступила в редакцию 20 июня 1995 г.