

УДК 539.219.3

Матюшин В.М.¹, Кучинаш І.О.²

¹ д-р фіз.-матем. наук, проф. НУ «Запорізька політехніка»

² студ. гр. РТ-318 НУ «Запорізька політехніка»

ФОНОННІ І ДИФУЗІЙНІ ПРОЦЕСИ, ЩО ПРОТІКАЮТЬ НА ПОВЕРХНІ І В ПРИПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ТВЕРДОГО ТІЛА ПІД ВПЛИВОМ АТОМАРНОГО ВОДНЮ

Явище рекомбінації атомів на поверхні твердих тіл добре вивчено. У процесі рекомбінації виділяється значна енергія. Так при утворенні молекул H_2 , O_2 , N_2 виділяється 4,48; 5,12; 9,76 еВ відповідно [1].

Велике значення в процесах рекомбінації має кристалічна активність поверхні. У деяких випадках присутність невеликих кількостей металу в каталізаторі сильно збільшує каталітичну активність поверхні [1].

Під впливом реакції рекомбінації частина енергії, що виділяється, несеться молекулою, що утворилася. Але більша частина передається твердому тілу. В зоні виділення енергії взаємодії виникають локальні коливальні стани, які релаксують шляхом випускнення фононів [1].

Розглянемо фононні й дифузійні процеси в «активній» приповерхневій зоні. Час виділення енергії хімічної взаємодії атомів водню $\tau \sim 10^{-10}$ с (час обмінної взаємодії), тому механізм виділення й дисипації енергії укладається в уявлення про Θ -спалах.

Оскільки температура в області Θ -спалаху досить велика (порядку температури плавлення матеріалу), це приводить до збільшення інтенсивності процесу дефектоутворення. Підвищена дефектність і висока локальна температура в області рекомбінації утрудняють відвід тепла.

При цьому зростає роль багатофононних процесів.

Час релаксації для поздовжніх і поперечних фононів, що генеруються в результаті рекомбінації Н, можна оцінити з виразів:

$$\tau_{II}^{-1} = \frac{\nu_3}{L_C} + J\omega^4 + BT^3\omega^2 \quad \text{— для поздовжніх фононів,} \quad (1)$$

$$\tau_I^{-1} = \frac{\nu_3}{L_C} + J\omega^4 + yT^4\omega + \frac{z\omega^2}{sh\left(\frac{h\omega}{k_B T}\right)} \quad \text{— для поперечних фононів.} \quad (2)$$

Параметри B , J , y , z визначено з умови реальної залежності поведінки коефіцієнта теплопровідності для германія в інтервалі температур 5÷1000 К. Припустивши для активної області $\omega \approx \omega_0$ і $T \approx \Theta$ (де ω_0 й Θ — частота й

температура Дебая, відповідно), отримуємо $\tau_{II} = 1,6 \cdot 10^{-12}$ с, що відповідає довжині вільного пробігу $l = 0,01$ мкм, і $\tau_I = 10^{-15}$ с ($l_1 = 0,07 \cdot 10^{-4}$ мкм).

У приповерхневих шарах на глибинах «активної зона», фонони (переважно поздовжні) інтенсивно розсіюються на дефектах кристалічної ґратки, у тому числі й на атомах домішки, прискорюючи тим самим їхню дифузію вглиб кристала.

На відстанях, більші довжини вільного пробігу, фонони розсіюються в основному за рахунок процесів перекидання, «фононний тиск» на домішкові атоми значно слабшає. При цьому в кристалі встановлюється деякий градієнт температури, величина якого особливо велика поблизу поверхні.

Силу «фононного тиску» $\bar{F}_\phi$ на відстані порядку довжини вільного пробігу фонона, що діє на атом домішки в результаті розсіювання на ньому фононів, можна записати:

$$\bar{F}_\phi = 3v_\Gamma k_B \nabla T \left[\frac{\sigma^*}{\sigma} - \frac{\Omega^*}{\Omega} \right], \quad (3)$$

де v_Γ – стала Грюнайзена; ∇T – градієнт температури; σ^* , σ – перетини розсіювання фонона на атомі домішки й атомі кристалічної ґратки, відповідно; Ω^* , Ω – атомний об'єм домішкового атома й атома кристалічної ґратки, відповідно.

У роботі [2] отримано:

$$\frac{\sigma^*}{\sigma} = \frac{\chi \pi \Theta}{6 \hbar v^2 n^*}, \quad (4)$$

де χ – коефіцієнт теплопровідності; Θ – температура Дебая; $\hbar$ – стала Планка; v – швидкість звуку в кристалі; n^* – число атомів в одиниці об'єму.

Сила $\bar{F}_\phi$ знижує енергетичний бар'єр при елементарному стрибку атома з одного міжвуззля в інше на величину ΔE

$$\Delta E = \bar{F}_\phi a, \quad (5)$$

де a – довжина стрибка.

Коефіцієнт стимульованої дифузії в цьому випадку запишеться:

$$D_{ХСД} = D_0 \exp \left[\frac{-(E_a - \Delta E)}{k_B T} \right]. \quad (6)$$

Отже, коефіцієнт дифузії домішки, стимульованої впливом атомарного водню, за рахунок впливу “фононного тиску” зростає в «активній зоні» в $\exp(\Delta E / k_B)$ раз.

Розрахуємо вплив «фононного тиску» в «активній зоні» системи мідь – германій, приймаючи температуру на поверхні порядку T_{ni} германію (1209 K), температуру зразка в об’ємі $T = 320$ K, $v_T = 2$, $\chi = 0,6$ Вт·см⁻¹, температуру Дебая $\Theta = 371$ K, середню швидкість звуку в германії $v = 3,9 \cdot 10^3$ м·с⁻¹, атомний радіус позитивного іона міді $r^* = 9,6 \cdot 10^{-11}$ м, атома германію $r = 1,22 \cdot 10^{-10}$ м.

Підставляючи ці значення у формули (3)–(6), отримуємо, що швидкість дифузії міжвузільних атомів міді під дією “фононного тиску” в “активній зоні” підвищується в ~ 45 разів.

В умовах експерименту [3], (концентрація атомарного водню в газовій фазі $n_n \approx 5 \cdot 10^{14}$ см⁻³) на одному поверхневому атомі за 1 с рекомбінує порядку $N_R \sim 10^3$ атомів Н.

Тому що концентрація поверхневих атомів n_s становить величину порядку 10^{15} см⁻², потік рекомбінацій R ($R = N_R \cdot n_s$) у цьому випадку становить $\sim 10^{18}$ см⁻²·с⁻¹.

З огляду на те, що енергія самого високоенергетичного фонона (з дебаєвською частотою ω_0) $E = \hbar \omega_0$ (для германію $\omega_0 = 4,8 \cdot 10^{13}$ Гц) становить 0,037 еВ, у результаті одного акту рекомбінації випускається (з урахуванням процесу акомодатії) з поверхні в об’єм більше $N_F \sim 10^2$ фононів (навіть якщо враховувати, що середня енергія фононів близька $\hbar \omega_0$, тобто потік фононів з поверхні в об’єм P_F ($P_F = R \cdot N_F$) становить величину більше 10^{20} см⁻²·с⁻¹, тобто можна говорити про «фононний вітер», що виникає на поверхні кристала в результаті впливу Н, і поширюється в його об’ємі.

Проведені розрахунки показали, що вплив фононів (особливо поздовжніх), що генеруються у результаті хімічної реакції, поширюється до глибини $\sim 0,01$ мкм, до якої діє так званий «фононний вітер».

Незважаючи на незначний стерпний імпульс, фонони, розсіюючись на дефектах ґратки, передають енергію й імпульс (спрямований в об’єм кристала) домішковим атомам, сприяючи їх міграції в приповерхневій області.

Отже, під впливом атомарного водню виникає ефект істотного «фононного тиску» на домішкові атоми, що спрямований з поверхні в об’єм кристала, тобто можна говорити про фононну «загонку» домішкових атомів з поверхні в тонкі ($\sim 0,01$ мкм) приповерхневі шари кристала.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Лавренко В.А., Францевич И.Н. Гетерогенная рекомбинация атомарных газов. Взаимодействие атомов водорода с поверхностью молибдена (у стенки космического аппарата)//Космические исследования, 1965.-Т.3.-№11.-С.135-141.

2. Кузьменко П.П. Об увлечении диффундирующих ионов фононами в металлах //Украинский физический журнал.-1970.-Т. 15.-№12.-С. 1970-1973.

3. Matyushin V.M., Martinyuk R.V. Gold injection into germanium occurring during hydrogen atom recombination //Vacuum.-2003.-V.68.-P.269-273.