

## МИГРАЦИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ АТОМОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ МОНОСЛОЕ

А.С. Долгов, А.В. Валуйская

*Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского  
“Харьковский авиационный институт”*

*Украина*

Поступила в редакцию 22.03.2013

Теоретически изучаются эффекты диффузионного перераспределения атомов в поверхностном монослое. Анализ ограничивается одномерной моделью структуры. Основное внимание уделяется особенностям микрораспределений в монослое и влиянию этих особенностей на макроскопические характеристики поверхности. Изучаются условия возникновения и особенности неоднородных и нестационарных состояний монокристаллической пленки для следующих подвариантов обсуждаемой ситуации: слабое взаимодействие, сильное притяжение, сильное отталкивание. Выявлено значительное разнообразие свойств рассматриваемых процессов и состояний.

**Ключевые слова:** поверхность, миграция атомов, монослой, микрораспределения, неоднородности.

## МИГРАЦІЯ ВЗАЄМОДІЮЧИХ АТОМІВ У ПОВЕРХНЕВОМУ МОНОШАРІ

А.С. Долгов, А.В. Валуйська

Теоретично вивчаються ефекти дифузійного перерозподілу атомів у поверхневому моношарі. Аналіз обмежується одномірною моделлю структури. Основна увага приділяється особливостям микророзподілу в моношарі та впливу цих особливостей на макроскопічні характеристики поверхні. Вивчаються умови виникнення та особливості неоднорідних і нестационарних станів монокристалічної плівки для наступних підваріантів обговорюваної ситуації: слабка взаємодія, сильне тяжіння, сильне відштовхування. Виявлено значну різноманітність властивостей розглянутих процесів і станів.

**Ключові слова:** поверхня, міграція атомів, моношар, микророзподіли, неоднорідності.

## MIGRATION OF INTERACTING ATOMS IN SURFACE MONOLAYER

A.S. Dolgov, A.V. Valuisikaya

Effects of diffusion redistribution of atoms in surface monolayer are theoretically explored. Analysis is limited to a one-dimensional model of structure. Characteristics of monolayer microdistribution and their influence on macroscopic characteristics of surface are considered. Conditions of occurrence and characteristics of inhomogeneous and nonstationary states of monatomic film are studied for the following variants of situation in question: weak interaction, strong attraction, strong repulsion. Significant variety of properties of the discussed processes and conditions were found.

**Keywords:** surface, atom migration, monolayer, microdistributions, inhomogeneities.

### ВВЕДЕНИЕ

Присутствие инородных атомов на поверхности основного материала – весьма распространенное, едва ли не всеобщее обстоятельство. Эти атомы могут появляться как вследствие воздействия со стороны окружающей среды, так и преднамеренно – на основе соответствующих технологий. Так одной из актуальных проблем является получение высококачественных тонких пленок на поверхности подложки. Экспериментальное исследование процессов осаждения тонких пленок требует преодоления опре-

деленных трудностей, связанных с широким варьированием пространственных и временных масштабов рассматриваемых процессов. Сходные проблемы возникают и при теоретическом описании этих процессов, так как при осаждении пленок реализуются переходы между структурно неидентичными формами покрытия: отдельные атомы, кластеры, сплошное покрытие.

Специальным вариантом поверхностного покрытия является такое, когда условия взаимодействия примесных атомов с матрицей и между собой обеспечивают устойчивое су-

ществование только слоя толщиной в один атом. Моноатомное покрытие – это не просто объект минимальной толщины, а система с особыми свойствами, не всегда сходными с тем, что имеет место для более массивных образований [1, 2]. Интерес к моноатомным структурам в последние годы получил новый импульс в связи с открытием графена [3], характеристики которого имеют мало общего с аналогичными параметрами давно известных аллотропических модификаций углерода.

Перемещение атомов слоя по поверхности образца определяет характер распределения этих атомов, в силу чего наблюдаемые локальные и средние характеристики поверхности контролируются миграционным процессом. Закономерности переноса атомов в твердых телах, включая поверхностный, являются основным содержанием монографий и обзоров (например, [4 – 7]). Как правило, расчеты переноса атомов выполняются в макроскопических категориях. Универсальность и относительная простота подобных переходов весьма привлекательны и, как правило, обеспечивает отыскание результатов приемлемого уровня точности, но, с другой стороны, игнорирование дискретного характера размещения и перескоков атомов оставляет вне поля зрения разнообразные тонкие особенности, значением которых априорно не следует пренебрегать. В наибольшей степени последнее относится к случаю существенного взаимодействия между мигрирующими атомами, т.е. в ситуации, когда неизбежны корреляции между движением различных атомов и формирование микроструктур. В некоторых опубликованных работах взаимодействие между атомами учитывалось разными способами [8, 9], но проблема далеко не исчерпана. В настоящей работе описание в терминах сплошной среды вводится на базе последовательного учета сугубо микроскопических корреляций. Тем самым предлагаемый анализ объединяет дискретные микроскопические представления и непрерывные макроскопические.

### КОНЦЕПЦИИ АНАЛИЗА

Общую картину распределения мигрирующих атомов задает набор чисел – вероятностей заполнения разрешенных позиций (узлов) для

интересующего вида частиц. Эти величины далее обозначаются символом  $\varphi$  с соответствующим аргументом. Ограничиваемся одномерной моделью структуры. Помимо понятного стремления к упрощению анализа, это допущение подсказывается особенностям миграции в ряде случаев (например, [10, 11]), включая анизотропные структуры, нанотрубки минимального диаметра [12], искусственно структурированные поверхностные моноатомные покрытия [13] и др. Таким образом, совокупность возможных позиций субъектов мигрирующей компоненты представляет собой одномерную регулярную последовательность (цепь), не содержащую локальных дефектов. Полагаем, что частица может совершить перескок только в примыкающую позицию (на один шаг).

Варьирование вероятностей перескоков для каждого из атомов определяется двумя обстоятельствами – наличием либо отсутствием других таких атомов в ближайшем соседстве и возможным существованием ориентирующего фактора. Роль первого из названных обстоятельств сводится к запрету перескока в занятый узел и изменению – уменьшению в случае притяжения и увеличению при отталкивании – вероятностей разрешенных переходов. Принимается, что названное взаимовлияние имеет место только для атомов, находящихся в непосредственном соседстве; соответствующее искажение обозначается ниже символом  $v$ . Ориентационная неоднородность вероятностей перескоков может быть обусловлена наличием внешнего поля, неоднородной деформацией структуры, специфическими условиями в наноструктурах усложненных форм (тех же нанотрубках) и др. Коэффициенты, обозначающие неравноправие направлений перескоков обозначаются как  $v^+$ ,  $v^-$ .

Макроскопическое равновесие распределения атомов в цепи определяется детальным равновесием между конфигурациями, преобразуемыми друг в друга одним перескоком.

Если выразить вероятности реализации четырехузельных конфигураций через одноузельные и двухузельные, то балансу размещения  $0101 \leftrightarrow 0011$  соответствует равенство:

$$v^+ \frac{\varphi_{01}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{10}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_1(n)\varphi_0(n+1)} = \quad (1)$$

$$= vv^- \frac{\varphi_{00}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{11}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_0(n)\varphi_1(n+1)},$$

а элемент детального равновесия 0011 ↔ 1011 задает соответствие:

$$vv^+ \frac{\varphi_{11}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{10}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_1(n)\varphi_0(n+1)} =$$

$$= vv^- \frac{\varphi_{10}\left(n-\frac{1}{2}\right)\varphi_{01}\left(n+\frac{1}{2}\right)\varphi_{11}\left(n+\frac{3}{2}\right)}{\varphi_0(n)\varphi_1(n+1)}. \quad (2)$$

(Подробнее о структуре выражений, входящих в равенства (1,2) и сопутствующих им, в статьях [14, 15]).

Сопоставление соотношений (1, 2) определяет инвариант равновесного распределения:

$$v \frac{\varphi_{11}\varphi_{00}}{\varphi_{01}\varphi_{10}} = 1, \quad (3)$$

реализуемый для любой пары соседствующих позиций цепи. Прочие соответствия детального равновесия производны от (1, 2), т.е. также содержат требование (3).

Обращаем внимание, что свойства микрораспределений, представленные правилом (3), сохраняют свою силу независимо от коэффициентов ориентационного неравноправия  $v^+$ ,  $v^-$ .

Равенство (3) позволяет найти точные соответствия между двухузельными и одноузельными вероятностями. Получается:

$$\varphi_{11}\left(n+\frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2 \cdot (1-v)} \cdot [v+(1-v) \cdot (\varphi_1(n)+\varphi_1(n+1)) - \sqrt{[(1-v)(\varphi_1(n)+\varphi_1(n+1))+v]^2 - 4(1-v)\varphi_1(n)\varphi_1(n+1)}]. \quad (4)$$

Соотношение (4) является обобщением аналогичного соответствия для макроскопически однородной структуры, приведенного в [15].

Равенство (4) вместе с другими, связанными с (4) формулами, позволяет построить стационарные неоднородные распределения, допускаемые свойствами объекта, что является объектом преимущественного внимания в дальнейшем. Использование точных соответствий для изучения неустановившихся режимов в поверхностном покрытии предполагает достаточно медленное изменение во времени средней плотности. Однако область применимости указанного асимптотического приближения довольно широка и охватывает едва ли не весь практически интересный диапазон изменения основных характеристик. Оценкой масштаба погрешностей, связанных с использованием соответствий типа (4) для изучения нестационарных режимов, служит отношение времени формирования микрораспределений, отвечающих связям (3, 4), что сопоставимо со временем одного перескока, и длительности существенного макроскопического изменения исходного распределения. Для макрообъектов указанная величина заведомо малая величина.

Изменение уровня заполнения позиций структуры определяется уравнениями (безразмерная форма)

$$\frac{d\varphi_1(n)}{d\tau} = vv^+\varphi_{110}(n-1) + v^+\varphi_{010}(n-1) +$$

$$+ vv^-\varphi_{011}(n+1) + v^-\varphi_{010}(n+1) - vv^+\varphi_{110}(n) -$$

$$- vv^-\varphi_{011}(n) - v^+\varphi_{010}(n) - v^-\varphi_{010}(n). \quad (5)$$

Выражая трехузельные вероятности через двухузельные и одноузельные [14, 15] и последовательно применяя процедуры континуальной аппроксимации, от системы уравнений (5) переходим к одному уравнению вида

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left( D \frac{\partial \varphi}{\partial n} \right) - B \frac{\partial \varphi}{\partial n}, \quad (6)$$

где  $D$  – это безразмерный коэффициент диффузии для соответствующей плотности,  $B$  – аналог скорости дрейфа в соответствующем масштабе. Зависимости  $D(\varphi)$ ,  $B(\varphi)$  определяют общую картину диффузии и ее отличие от тривиальных классических схем и потому представляют основной интерес.

Ввиду значительного разнообразия результатов далее обсуждаются наиболее показательные варианты общих закономерностей.

### КИНЕМАТИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

В той ситуации, когда взаимовлияние мигрирующих атомов ограничивается только невозможностью для двух атомов занять один узел, взаимодействие принято квалифицировать как кинематическое. В терминах настоящей работы это соответствует значению  $v = 1$ . При этом вероятность “отскока” атома от соседа в ближайшей позиции такая же, как аналогичная величина для изолированного атома. Это вариант некоррелированных микрораспределений. С учетом того, что в этом случае

$$\Phi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1),$$

$$\Phi_{110}(n-1) + \Phi_{010}(n-1) \equiv \Phi_{10}\left(n - \frac{1}{2}\right)$$

и т.п., стационарная форма уравнений (5) в приближении непрерывной среды такова:

$$\frac{d}{dn} \left( \frac{d\Phi}{dn} - \gamma \cdot \Phi \cdot (1 - \Phi) \right) = 0,$$

$$\gamma \equiv 2 \cdot \frac{v^+ - v^-}{v^+ + v^-}, \quad (7)$$

что для распределений, асимптотически приближающихся к предельным уровням  $\Phi = 0$  и  $\Phi = 1$ , редуцируется к виду

$$\frac{d\Phi}{dn} = \gamma \cdot \Phi \cdot (1 - \Phi). \quad (8)$$

Уравнению (8) удовлетворяет функция

$$\Phi(n) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma n}}, \quad (9)$$

где отсчет координаты  $n$  допускает неограниченное варьирование.

Выражение (9) не что иное, как фермиевская функция с перегибом при  $n = 0$ . С ростом параметра  $\gamma$ , т.е. с увеличением различия величин  $v^+$ ,  $v^-$  крутизна участка перехода между двумя асимптотическими уровнями возрастает, причем наибольшее значение  $\gamma$  согласно (7) равно двум. При этом значения функций (9) для аргументов “0” и “1” различаются в

несколько раз. Это значит, что стационарное распределение мигрирующих атомов имеет форму резкого перехода от почти пустой области к зоне практически полного заполнения. В противоположной ситуации слабого различия констант  $v^+$ ,  $v^-$  переходная область относительно обширна.

Следует думать, что участки сплошного покрытия тяготеют к некоторым рубежам, переход через которые затруднителен (граница раздела фаз, ловушки некоторых видов, ступеньки подложки).

### СЛАБОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Эффект взаимодействия между мигрирующими атомами существенно влияет как на особенности диффузионного расползания сгустков, так и на темп переносного движения, связанного с ориентационной неоднородностью. В отличие от этого, неравноправие направлений умеренного масштаба для ненаправленной (диффузионной) составляющей миграции – обстоятельство поправочного характера. Поэтому ради большей прозрачности результатов главная диффузионная характеристика  $D$  ниже записывается в варианте  $v^+ = v^- = 1$ .

Невысокий уровень взаимодействия атомов соответствует умеренному отличию параметра  $v$  от единицы. Названный вариант является довольно общим, так как охватывает случай как притяжения, так и отталкивания, и включает специальный вариант отсутствия взаимодействия. При этом, так как с увеличением температуры относительная роль энергии взаимодействия снижается, при достаточно высоких температурах эффективное значение  $v$  оказывается если не близким к единице, то, по меньшей мере, сопоставимым с ней.

Условие  $|1 - v| \ll 1$  позволяет свести общую формулу (4) к виду

$$\Phi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) = \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1) + (1-v) \cdot \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1) \times \\ \times [1 - \Phi_1(n) - \Phi_1(n+1) + \Phi_1(n) \cdot \Phi_1(n+1)], \quad (10)$$

что последовательным применением операций континуального приближения с учетом балансных соответствий

$$\begin{aligned} \varphi_1(n) + \varphi_0(n) &\equiv 1, \\ \varphi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) + \varphi_{10}\left(n + \frac{1}{2}\right) &\equiv \varphi_1(n), \\ \varphi_{110}(n) + \varphi_{010}(n) &\equiv \varphi_{10}\left(n + \frac{1}{2}\right) \text{ и т.д.} \end{aligned}$$

позволяет найти явные выражения для главных характеристик процесса

$$D = 1 + (v - 1) \cdot (4\varphi - 3\varphi^2), \quad (11)$$

$B = (v^+ - v^-) \cdot [1 - 2\varphi + (v - 1) \cdot \varphi \cdot (4 - 9\varphi + 4\varphi^2)]$ . (12)  
Формула (11) для всех уровней заполнения определяет увеличение диффузионной подвижности при  $v > 1$  и уменьшение, когда  $v < 1$ . Экстремальное значение  $D$  (11) в рамках

модели соответствует значению  $\varphi = \frac{2}{3}$ . Это

означает предпочтительность такого уровня заполнения в случае притяжения между частицами и наличие признаков избегания окрестного диапазона плотностей при отталкивании. В последнем случае более вероятны пониженные уровни заполнения вследствие снижения подвижности при малой плотности (эффективное подавление короткодействующего отталкивания вследствие низкой вероятности сближения) и близкие к единице, где подвижность ограничивается соседством отталкивающих атомов.

Стационарному режиму в пределе  $v \rightarrow 1$  соответствует линейное пространственное изменение степени заполнения позиций структуры. Отличие  $v$  от единицы искривляет зависимость  $\varphi = \varphi(n)$ .

Выражение (12) определяет особенности направленных перемещений мигрирующих атомов. Масштаб эффекта во всех случаях пропорционален разности констант, задающих интенсивности перескоков в двух направлениях, что неудивительно, и указывает на сильную зависимость этой величины от  $\varphi$ . При низких уровнях плотности значение  $B$  мало отличается от разности  $(v^+ - v^-)$ . Эта величина играет роль фиксированной скорости дрейфа всего распределения атомов. Парадоксальным обстоятельством могла бы показаться инверсия знака  $B$  при некотором значении  $\varphi$ , имеющая место, как при наличии взаимодействия, так и в чисто кинематической

схеме. Рубежное значение  $\varphi$  соответствует приблизительно середине диапазона изменения  $\varphi(0 \dots 1)$ , сдвигаясь в сторону увеличения, когда  $v > 1$ , и снижаясь сравнительно со значением  $1/2$  в противоположном случае. В условиях достаточно высоких степеней за-

полнения совпадение знаков  $B$  и  $\frac{d\varphi}{dn}$  соответствует снижению  $\varphi$  во времени, что объясняется снижением уровня помех движения частиц по мере смещения в сторону, задаваемую знаком  $(v^+ - v^-)$ .

Роль параметра  $v$  в преобладающей области изменения  $\varphi$  поправочно, но если  $\varphi = 1/2$ , то численное значение этого фактора выходит на первый план. Здесь величина  $B$  положительна при отталкивательном взаимодействии и отрицательна в случае притяжения.

### ПРИТЯЖЕНИЕ МЕЖДУ СУБЪЕКТАМИ МИГРАЦИИ

Ввиду того, что случай слабого притяжения охватывается построениями предыдущего пункта, здесь мы обратимся к обсуждению качественно самостоятельного варианта  $v \ll 1$  (сильное притяжение).

Формула (4) приобретает вид:

$$\begin{aligned} \varphi_{11}\left(n + \frac{1}{2}\right) &= \frac{1}{2} \left\{ \varphi_1(n) + \varphi_1(n+1) - \right. \\ &\left[ (\varphi_1(n) - \varphi_1(n+1))^2 + 2v(\varphi_1(n) + \right. \\ &\left. \left. + \varphi_1(n+1) - \varphi_1^2(n) - \varphi_1^2(n+1)) \right]^{1/2} \right\}, \end{aligned}$$

что после соответствующих выкладок определяет вид величин  $D, B$ :

$$D \approx v^2, \quad (13)$$

$$B \approx (v^+ - v^-) \left[ \frac{v^{3/2}(1 - 2\varphi)}{2\sqrt{\varphi - \varphi^2}} - v \right]. \quad (14)$$

Наиболее примечательным свойством выражения (13) является отсутствие зависимости от  $\varphi$ . Это свидетельствует о том, что изменение среднего уровня заполнения позиций  $\varphi$  не изменяет общей структуры относительного размещения атомов и практически не сказывается на хаотической составляющей их

движения. Это обстоятельство нельзя трактовать иначе как результат объединения мигрирующих атомов в плотные сгустки, отделенные друг от друга участками практически полного опустошения. (Аналогичное обстоятельство отмечено в работе [16]). Эти сгустки достаточно велики, так что варьирование их размеров и (или) их числа (т.е. варьирование  $\bar{\varphi}$ ) практически не влияет на условия взаимодействия преобладающего числа атомов с их окружением.

Величина  $D$ , задающая ненаправленную диффузионную подвижность, имеет значение более высокого порядка малости нежели  $v$ . Если дополнительно принять во внимание, что низкие значения реализуются при низких же температурах, т.е. в условиях общего снижения подвижности (увеличение реальных сроков при неизменных значениях безразмерного времени  $\tau$ ), то следует констатировать, что в обсуждаемой ситуации макроскопическое диффузионное расплывание затруднительно для наблюдения.

Величина  $B$  здесь также мала, но она имеет масштаб, сравнимый с  $v$ , т.е. переносное движение более выражено, нежели хаотическое. Таким образом, при не слишком малом различии величин  $v^+$ ,  $v^-$  (при понижении температуры различие этих величин относительно возрастает) миграцию атомов по узлам структуры можно представлять как медленное. Но неуклонное направленное переползание плотных сгустков “пятен” в неизменном направлении при приблизительном сохранении размеров и числа этих образований.

В отличие от величины  $D$ , выражение (14) зависит от степени заполнения  $\varphi$ , причем вклады двух слагаемых в квадратных скобках (14) сопоставимы. При низких значениях  $\varphi$  характер переноса сходен с тем, что наблюдается для наиболее простой ситуации – отсутствие взаимодействия, отличаясь от нее преимущественно масштабом эффекта ( $\approx v^{3/2}$ ), причем скорость переноса с увеличением плотности уменьшается, а при высоких уровнях заполнения ( $\varphi > 1/2$ ), переносное движение сопровождается формулированием асимметрии распределений.

Во избежание недоразумений следует отметить, что выражение (14) не может применяться для предельных уровней заполнения ( $\varphi \rightarrow 0$ ,  $\varphi \rightarrow 1$ ). Указанное дополнительное ограничение связано с особенностями аппроксимаций алгебраических выражений, входящих в величины  $\varphi_{11}$ ,  $\varphi_{10}$  и т.д.

## ОТТАЛКИВАНИЕ ВНУТРИ СЛОЯ МИГРАЦИИ

Подобно тому, как оговорено в отношении ситуации с притяжением между атомами мигрирующей компоненты, объектом самостоятельного интереса является вариант достаточно сильного отталкивания атомов, оказавшихся в соседних позициях. Здесь возникает два подварианта. Первый соответствует относительно низким уровням заполнения позиций:

$$1 - \varphi(n) - \varphi(n+1) > 0.$$

При этом

$$\varphi_{11} \left( n + \frac{1}{2} \right) \approx \frac{1}{v} \cdot \frac{\varphi(n)\varphi(n+1)}{1 - \varphi(n) - \varphi(n+1)}. \quad (15)$$

Используя (15), после процедур оговоренного выше содержания получаем:

$$D \approx \frac{1}{(1 - 2\varphi)^2}, \quad (16)$$

$$B \approx (v^+ - v^-) \left[ 1 + \frac{2\varphi(1 - \varphi)}{(1 - 2\varphi)^2} \right]. \quad (17)$$

Видим, что выражения (16, 17) не зависят явно от  $v$ . Это значит, что в условиях невысокой плотности частиц при увеличении  $v$  роль фактора отталкивания постепенно утрачивается. Причина этого обстоятельства в том, что атомы, оказавшиеся в ситуации непосредственного соседства, быстро уходят из этого положения, т.е. как бы избегают тесных сближений, что и девальвирует короткодействующее отталкивание.

Согласно (16) общая диффузионная подвижность увеличивается с ростом плотности, что является следствием учащения тесных сближений, несмотря на то, что фактор  $v$  в огрубленном выражении (16) не присутствует. Дрейфовая составляющая движения (выражение (17)) при  $\varphi \rightarrow 0$  близка к тому, что имеет место для невзаимодействующих

частиц. Отличие связано со вторым слагаемым в скобках, которое, впрочем, заведомо положительно, т.е. усиливает дрейф в направлении преобладания перескоков.

Установившееся распределение определяется уравнением:

$$\frac{1}{(1-2\varphi)^2} \frac{d\varphi}{dn} - (v^+ - v^-) \int \frac{1-2\varphi+2\varphi^2}{(1-2\varphi)^2} d\varphi = 0, \quad (18)$$

где интеграл понимается как неопределенный табличный [17] с нулевым значением константы интегрирования.

В зоне весьма низких уровней заполнения ( $\varphi \rightarrow 0$ ) уравнение (18) приобретает вид:

$$\frac{d\varphi}{dn} \approx \varphi(v^+ - v^-)(1-2\varphi)^2,$$

а в области повышенных значений  $\varphi$  ( $\varphi \rightarrow 1/2$ ) становится таким:

$$\frac{d\varphi}{dn} \approx \frac{1}{4}(v^+ - v^-)(1-2\varphi).$$

Первое из записанных равенств определяет асимптотическое приближение  $\varphi$  к нулю, а второе – к уровню 1/2 (в более строгом рассмотрении к значению в окрестности одной второй: число 1/2 как точное появляется в результате округления использованных соотношений; впрочем, данное формальное расхождение едва ли представляет серьезный интерес и далее не обсуждается).

Таким образом, уравнение (18) определяет стационарное неоднородное распределение, асимптотически приближающееся к нулю и уровню 1/2. Возникновение такого распределения не связано с условиями на границах и формально отвечает условиям бесконечной среды.

Другой подвариант ситуации соответствует более высоким уровням плотности:

$$1 - \varphi(n) - \varphi(n+1) < 0.$$

Выражение (4) редуцируется к виду:

$$\varphi_{11}(n+1/2) \approx \varphi(n) + \varphi(n+1) - 1,$$

а определяющие картину миграции величины оказываются такими:

$$D \approx v/\varphi^2, \quad (19)$$

$$B \approx (v^+ - v^-)v(1/\varphi^2 - 2). \quad (20)$$

Стационарное распределение определяется независимым от уравнением:

$$d\varphi/dn = -(v^+ - v^-)\varphi(1 + 2\varphi^2) + C\varphi^2. \quad (21)$$

Варьирование константы  $C$  определяет набор распределений, связанных с теми или иными условиями на границе структуры. Специальный интерес представляет вариант, когда

$$C = 3(v^+ - v^-). \quad (22)$$

При этом функция  $\varphi(n)$  имеет асимптотические ограничения 1/2 и 1. Приближение к этим уровням обращает первую и вторую производные от  $\varphi$  в нуль. Это значит, что возникает стационарное распределение, содержащее плавный переход от минимального уровня 1/2 к максимальному – 1. Прогнозируемое состояние не предполагает наличия источников, стоков или каких-то иных дополнительных условий и существует как самоподдерживающееся.

Формулы (19, 20) свидетельствуют о высоком уровне подвижности – как хаотической, так и направленной. Если при невысоких степенях заполнения варьирование величины  $v$  не ведет к заметным изменениям величин  $D$  и  $B$ , то при немалых плотностях эти величины растут пропорционально  $v$ . Таким образом, при уровнях заполнения около 1/2 (уровень  $\varphi = 1/2$  не охватывается ни одним, ни другим из введенных подвариантов) происходит радикальная перестройка характера взаимодействия между участниками миграционного процесса: режим эффективного исключения взаимодействия сменяется режимом, где короткодействующее отталкивание становится определяющим механизмом и задает масштаб главных характеристик.

## ЭВОЛЮЦИИ ДИФФУЗИОННЫХ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

Каждая из величин  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$  имеет форму фактора Гиббса

$$\exp(V/K_B T), \quad (23)$$

где  $V$  – соответствующий энергетический сдвиг в результате межатомного взаимодействия ( $v$ ) и вследствие ориентационной неоднородности среды ( $v^+$ ,  $v^-$ ). Согласно форме (23) каждый из параметров может приобретать как угодно большие и малые значения, причем с повышением температуры эти величины приближаются к единице, а с понижением температуры их отличие от единицы увеличивается. При высоких температурах

отличия величин ( $v^+$ ,  $v^-$ ) от единицы одинаковы по величине, но разнонаправлены, а в области низких температур одна из этих величин пренебрежима. Таким образом, оказывается, что весьма слабое, возможно, практически неощутимое при обычных температурах воздействие на атомы при понижении температуры задает значения названных параметров, весьма далекие от единицы. Это значит, что изложенный выше набор вариантов характера миграционных процессов может быть отнесен как к различающимся, так и к одному и тому же натурному объекту, но при разных температурах. Варьирование температуры – главный инструмент управления трансформациями пространственного распределения плотности мигрирующей компоненты.

Темп перестроек распределений, определяемых либо искусственным, технологически организованным начальным распределением, либо установившейся формой предыдущего состояния, задается как зависящими от  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$  обобщающими параметрами, так и базовой частотой перескоков, формально “утопленной” в безразмерном времени. Названная характеристика следует закону Аррениуса и определяет фоновый уровень подвижности диффузионной компоненты. Наблюдаемое отклонение скорости диффузионных преобразований от ожидаемой может объясняться эффектами взаимодействия обсуждаемых здесь видов и дает информацию о характере взаимодействия. Вследствие зависимостей для  $D$ ,  $B$  указанные различия временных параметров эволюции распределений могут быть весьма значительными, что создает предпосылки их надежной фиксации.

Итогом перестроек являются установившиеся распределения, которые определяют устойчивые формы неоднородных распределений, задающих макроскопическую неоднородность свойств поверхности. Неоднородные распределения, соответствующие изменению  $\phi$  в фиксированных границах, что характерно для больших отличий  $v$  от единицы, (формулы (18, 21)), при повышении температуры приближаются к форме (9), охватывающей весь возможный диапазон изменения  $\phi$ . При этом в ситуации, представленной

выражениями (21, 22), форма условно низкотемпературного распределения не зависит от  $v$ ,  $v^+$ ,  $v^-$ , т.е. не изменяется при варьировании температуры в достаточно широких пределах. Это обстоятельство позволяет сделать предположение о существовании некоторого характеристического уровня температур, соответствующего переходу от распределений в ограниченных диапазонах плотности к формам полномасштабного изменения  $\phi$ .

Среднее для всей структуры значение степени заполнения, т.е. отношение общего числа атомов в поверхностном слое к числу разрешенных позиций задает и формы распределений в ограниченных пространственных масштабах. Примером этого может быть вариант, когда  $v \gg 1$ . Если макроскопически среднее значение  $\phi$  меньше  $1/2$ , то формируется распределение, представленное уравнением (18) и его предельными формами. Здесь возникает плавный переход от области почти полного опустошения до уровня около  $1/2$ . При этом в условиях  $\bar{\phi} \ll 1$  область значений  $\phi \approx 1/2$  относительно мала, а переходной диапазон имеет размеры порядка  $|v^+ - v^-|^{-1}$ . Увеличение среднего уровня  $\bar{\phi}$  постепенно расширяет участок относительно плотного заполнения ( $\phi = 1/2$ ) и, когда достигает значения  $1/2$ , возникает однородное распределение этого уровня плотности. Дальнейшее повышение уровня приводит к общей перестройке пространственного распределения, связанного с возникновением участка полного заполнения ( $\phi = 1$ ) при сохранении уровня  $1/2$  как преобладающего. В этих случаях рост происходит при сохранении двухуровневого распределения и сопровождается движением фронта области полного заполнения навстречу направлению преобладающих перескоков. Завершением такого процесса является формирование сплошного плотного моноатомного покрытия, обладающего трансляционной симметрией соответствующего вида. (Такой вариант обговаривается, например, в обзоре [18].)

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные построения выявляют значительное разнообразие свойств рассматриваемых процессов и состояний. Набор допущений, определяющих схему анализа, – одно-



мерность, строгая моноатомность, предельное короткодействие – ограничивает область применимости количественных результатов, но не входит в противоречие с общефизическими законами, в силу чего многие особенности качественного характера могут иметь значение и вне рамок указанных ограничений.

Уравнения сплошной среды введены на базе строгого учета микроскопических корреляций в размещении атомов, вследствие чего эти уравнения пригодны как для анализа макроскопических состояний, так и для трактовки мезоскопических и субмикроскопических особенностей общей картины процесса.

Достаточно общей чертой возникающих распределений является возможность реализации крупномасштабных неоднородностей, что является предпосылкой для соответствующего варьирования наблюдаемых свойств поверхности: оптических, эмиссионных, стехиометрических и др. Наличие микроскопической структуры атомных распределений создает дополнительный микрорельеф распределения масс и потенциалов, что, в свою очередь, влияет на условия отражения от поверхности, осаждения на нее, эмитирования.

Выявляются определенные возможности управления мезоскопическими и микроскопическими особенностями распределений атомов в монослое путем макроскопических воздействий – варьирование температуры, дозированное осаждение на поверхности или, напротив, контролируемая очистка поверхности, деформации – однородные и неоднородные, наложение полей. Особый интерес представляет криогенное воздействие, которое, с одной стороны, резко усиливает относительные роли слабых взаимодействий, а с другой – способствует “замораживанию” неравновесных состояний.

Ряд особенностей диффузионных распределений, указанных в данной работе, имеют элементы сходства с наблюдаемыми эффектами для поверхностных процессов, не предполагающих устойчивую моноатомность покрытия (например, [19]).

Методические концепции работы дают возможности отыскания более развернутой информации и могут быть использованы для анализа иных объектов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лифшиц В.Г. Поверхность твердого тела и поверхностные фазы//Соросовский образовательный журнал. – 1995. – №1. – С. 99.
2. Кукушкин С.А., Осипов А.В. Процессы конденсации тонких пленок//УФН. – 1998. – Т. 168. – С. 1083.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene//Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P.183.
4. Crank S. Mathematics of Diffusion. – London: Oxford, 1965. – 414 p.
5. Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. – М.: Мир, 1971. – 277 с.
6. Старк Д.П. Диффузия в твердых телах. – М.: Мир, 1980. – 240 с.
7. Elimelech M., Gregory J., Jia X. et al. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 448 p.
8. Кириченко В.Г., Мельникова Е. С. Особенности формирования и моделирование монокристаллических слоев графита//Вісник ХНУ. – Т. 859, Вип. 2/42 – 2009. – С. 95.
9. Долгов А.С., Валуйская А.В. Неоднородные распределения в монокристаллическом слое в условиях осаждения извне//ФИП. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308.
10. Покровский В.Л., Талапов А.Л. Теория двумерных низкоразмерных кристаллов//ЖЭТФ. – 1980. – Т. 78, № 1. – С. 269.
11. Koh S.J., Ehrlich G. Self-Assembly of One-Dimensional Surface: Long-Range Interactions in the Growth of Ir and Pd on W(110)//Phys. Rev. B. – 2000. – № 62.
12. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок//УФН.– 2009. – Т. 8, № 3. – С. 225.
13. Jiandong Guo, Yina Mo, Efthimios Kaxiras, Zhenyu Zhang, H. N. Weitering. Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu (111) surfaces: An atomistic view//Phys. Rev. B. – 2006. – № 73. – P. 193405.
14. Долгов А.С., Стеценко Н.В. Релаксационные перестройки монокристаллических слоев на поверхности//ФИП. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 24.
15. Долгов А.С., Стеценко Н.В.//Поверхность. – 2012. – № 1. – С. 108.
16. Bauer E., Poppa H., Todd G., Bonczek F. Adsorption and condensation of Cu on W single-crystal surface//J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, № 12. – P. 5164.
17. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений (4-е изд.). – М.: Наука, 1963. – 1100 с.

18. Большов Л.А., Напартович А.П., Наумовец А.Г., Федоус А.Г. Субмонослойные пленки на поверхности металлов//УФН. – 1977. – Т. 122. – С.125.
19. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 128 с.
10. Pokrovskij V.L., Talapov A.L. Teoriya dvumernykh nizkorazmernykh kristallov//Zh'ETF. – 1980. – Т. 78, № 1. – С. 269.
11. Koh S.J., Ehrlich G. Self-Assembly of One-Dimensional Surface: Long-Range Interactions in the Growth of Ir and Pd on W(110)//Phys. Rev. B. – 2000. – № 62.
12. Eleckij A.V. Transportnye svoystva uglevodnykh nanotrubok//UFN. – 2009. – Т. 8, № 3. – С. 225.
13. Jiandong Guo, Yina Mo, Efthimios Kaxiras, Zhenyu Zhang, H.H. Weitering. Formation of monatomic Fe chains on vicinal Cu (111) surfaces: An atomistic view//Phys. Rev. B. – 2006. – № 73. – P. 193405.
14. Dolgov A.S., Stecenko N.V. Relaksacionnye perestrojki monoatomnykh sloev na poverhnosti//FIP. – 2009. – Т. 7, № 3. – С. 24.
15. Dolgov A.S., Stecenko N.V.//Poverhnost'. – 2012. – № 1. – С. 108.
16. Bauer E., Poppa H., Todd G., Bonczek F. Adsorption and condensation of Cu on W single-crystal surface//J. Appl. Phys. – 1974. – Vol. 45, № 12. – P. 5164.
17. Gradshtejn I.S., Ryzhik I.M. Tablicy integralov, summ, ryadov i proizvedenij (4-e izd.). – М.: Nauka, 1963. – 1100 s.
18. Bol'shov L.A., Napartovich A.P., Naumov A.G., Fedous A.G. Submonoslojnye plenki na poverhnosti metallov//UFN. – 1977. – Т. 122. – С.125.
19. Geguzin Ya.E., Kaganovskij Yu.S. Diffuzionnye processy na poverhnosti kristalla. – М.: 'Energoatomizdat, 1984. – 128 с.

## LITERATURA

1. Lifshic V.G. Poverhnost' tverdogo tela i poverhnostnye fazy//Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal. – 1995. – № 1. – С. 99.
2. Kukushkin S.A., Osipov A.V. Processy kondensacii tonkih plenok//UFN. – 1998. – Т. 168. – С. 1083.
3. Geim A.K., Novoselov K.S. The Rise of Graphene//Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6, № 3. – P.183.
4. Crank S. Mathematics of Diffusion. – London: Oxford, 1965. – 414 p.
5. Manning Dzh. Kinetika diffuzii atomov v kristallah. – М.: Mir, 1971. – 277 с.
6. Stark D.P. Diffuziya v tverdyh telah. – М.: Mir, 1980. – 240 с.
7. Elimelech M., Gregory J., Jia X. et al. Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling and Simulation. – Oxford: Butterworth-Heinemann, 1995. – 448 p.
8. Kirichenko V.G., Mel'nikova E. S. Osobennosti formirovaniya i modelirovanie monoatomnykh sloev grafita//Bisnik Harkivs'kogo nacional'nogo universitetu. – Т. 859, Vip. 2/42 – 2009. – С. 95.
9. Dolgov A.S., Valujskaya A.V. Neodnorodnye raspredeleniya v monoatomnom sloe v usloviyah osazhdeniya izvne//FIP. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308.