

УДК 539.219.3

©1993

ДИФФУЗИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ.

I. ДРЕЙФОВЫЙ ТОК В СЛАБОНЕОДНОРОДНОЙ РАЗРЕЖЕННОЙ СИСТЕМЕ ДЕФЕКТОВ

В.Н. Тимошкин

Получены выражения для концентрационной зависимости коэффициента диффузии точечных дефектов в твердом теле, рассматривавшихся в модели слабонеоднородной слабонеидеальной статистической системы как с короткодействующим, так и с кулоновским парным потенциалом межчастичного взаимодействия. Особое внимание уделено вопросу о пространственной зависимости параметров потенциала и вычислению определяемых ею поправок в эффективном коэффициенте диффузии.

1. Данная статья продолжает начатое в работах [1,2] исследование влияния взаимодействия между точечными дефектами в твердом теле на эволюцию их пространственного распределения. На основе метода микроскопической плотности [3] в рамках стандартной для описания миграции дефектов в твердом теле модели марковского процесса последовательных переходов по положениям локального равновесия [4] для плотности числа частиц в однокомпонентной системе дефектов $n(\mathbf{r}, t)$ в [1] было получено следующее уравнение¹

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla[D(n)\nabla n(\mathbf{r}, t)] - \nabla\mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

$$D(n) = D_0(1 + g(n)) \quad (2)$$

— изоконцентрационный коэффициент диффузии дефектов, или если считать систему дефектов обособленной статистической системой, коэффициент самодиффузии [5]

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = -bn(\mathbf{r}, t) \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}', t) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \nabla U(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \quad (3)$$

— плотность дрейфового тока; D_0 — коэффициент диффузии дефектов в пределе нулевой плотности (одночастичный) [5], $D_0g(n)$ — поправка

¹ Во избежание громоздких выражений ограничиваемся случаем изотропной диффузии, общий случай см. в [1]. По этой же причине мы не приводим не используемое здесь выражение для $g(n)$.

к D_0 , обусловленная взаимодействием дефектов, b — их подвижность; $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — потенциал взаимодействия дефектов, находящихся в точках \mathbf{r} и \mathbf{r}' , $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ — бинарная функция распределения системы дефектов.

Структура этого уравнения отражает два основных макроскопических проявления парного взаимодействия дефектов в процессе диффузии: оно обуславливает концентрационную зависимость изоконцентрационного коэффициента диффузии $D(n)$ и — в совокупности с пространственной неоднородностью системы — возникновение регулярного дрейфового тока \mathbf{J} (как показано в [1], поправка $D_0 g(n)$ обуславливается флуктуационным дрейфовым током). Если работа [1] была посвящена выводу основного уравнения (1) и определению зависимости $D(n)$, то в настоящей исследуется выражение для плотности дрейфового тока (3).

Коэффициенты уравнения (1) выражаются только через величины $n(\mathbf{r}, t)$, $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, поэтому достаточно рассматривать систему дефектов, как однокомпонентную слабонервновесную статистическую систему, характеризующуюся двумя основными взаимосвязанными величинами $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ и $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$, среда-матрица выступает в качестве термостата. (В частности, выражение (3), будучи полученным на основе определенных модельных предположений о характере микроскопического поведения дефектов (см. [1]), совпадает с выражением для дрейфового тока, получаемым в общем формализме равновесных корреляционных функций [6]; зависимость от времени в нем включается через $n(\mathbf{r}, t)$). Определение парного потенциала и бинарной функции для реальных систем дефектов является сложной самостоятельной задачей [5,7]. Однако для обширного класса стандартных моделей статистических систем выражение (3) может быть вычислено в явном виде, что в конечном счете позволяет получить аналитическое выражение для соответствующего эффективного коэффициента диффузии $\bar{D}(n)$, с помощью которого уравнение (10) переписывается как

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla[\bar{D}(n)\nabla n(\mathbf{r}, t)]. \quad (4)$$

Подчеркнем, что экспериментально определяемой величиной коэффициента диффузии является именно $\bar{D}(n)$.

Ниже мы ограничиваемся рассмотрением слабонеоднородных разреженных систем взаимодействующих дефектов. Первое условие подразумевает малость параметра неоднородности $\nu \equiv \frac{r_c}{L_n} \ll 1$, r_c — корреляционный радиус системы (равный эффективному радиусу действия потенциала U), $L_n \equiv \frac{n}{|\nabla n|}$ — характерная длина изменения пространственного распределения дефектов. Условие разреженности определяется величиной параметра плотности $\xi \equiv nr_c^3$, $\xi \ll 1$ — для систем с короткодействующим парным потенциалом, $\xi \gg 1$ — с далекодействующим [3,8]. При этом предполагаются такие значения n , что кластеризацией дефектов можно пренебречь.

В силу устанавливающегося на диффузионной стадии эволюции неравновесной системы локального термодинамического равновесия [3,8] в (3) используется равновесная бинарная функция $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. В очень широком диапазоне значений плотности n и температуры T система дефектов является невырожденной; $n\Lambda^3 \ll 1$, $\Lambda \equiv \hbar/\sqrt{M\Theta}$ — тепловая длина волны

дефекта, M — его эффективная масса, $\Theta \equiv k_B T$. Вывожение в системе дефектов ($n\Lambda^3 \gtrsim 1$), как известно, приводит к преобладанию подбарьерного механизма диффузии — квантовой диффузии [9], для которой наша исходная модель из [1], предполагающая активационный механизм, неприменима. Поэтому для G используем классическое выражение.

Следующее обстоятельство имеет принципиальное значение и подробно анализируется в работе. Пространственная неоднородность системы нарушает сферическую симметрию бинарной функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: в отличие от однородного случая она зависит не только от взаимного расстояния между частицами $R = |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|$, но и от координаты каждой частицы в отдельности [6], т.е. $G = G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R)$. Также неоднородность распределения дефектов порождает зависимость корреляционного радиуса (и других параметров потенциала) от концентрации, а тем самым от координаты: $r_c = r_c(n(\mathbf{r}, t))$, вследствие чего $U = U(\mathbf{r}, \mathbf{r}', R)$. Как будет показано ниже (см. раздел 3), для рассматриваемого здесь случая слабееоднородных разряженных систем с точностью до членов первого порядка по ν форма аналитической зависимости U (а тем самым и определяемой по нему G) от R сохраняется, а зависимость от \mathbf{r} и \mathbf{r}' определяется через зависимость r_c (или других параметров U) от плотности $n(\mathbf{r}, t)$. Благодаря этому обстоятельству учет пространственной неоднородности в (3) реализуется в виде поправочных слагаемых к основному значению $\mathbf{J}(\mathbf{r}, t)$, вычисляемому для пространственно-однородных U и G , т.е. при $r_c = \text{const}$. Соответственно в первом порядке по ν эти поправки пропорциональны ∇r_c . А так как возникновение их связано с переходом от глобальной к локальной симметрии потенциала U , выражающейся в координатной зависимости его параметров, то по прямой аналогии с теорией поля называем их калибровочными [10]. (Другую причину нарушения глобальной симметрии U и G — несимметричность структуры самих дефектов — мы здесь не рассматриваем, ограничиваясь приближением сферически-симметричных бесструктурных дефектов.)

Градиент интеграла, входящего в выражение для дрейфового тока (3), по своему смыслу есть результирующая сила, действующая в точке \mathbf{r} со стороны всех дефектов [3,6], но, в отличие от традиционного используемого для нее выражения [11], дополнительно содержит бинарную функцию $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Она обеспечивает учет неоднородности в распределении частиц на масштабах, меньших корреляционного радиуса системы r_c , что имеет особое значение для систем с дальнедействующим межчастичным потенциалом. Традиционному выражению соответствует приближение $G = 1$ (модель среднего поля [3,12]), которое применимо лишь на межчастичных расстояниях $R \gg r_c$. Поэтому такое приближение может быть удовлетворительным лишь для разреженных систем с короткодействием, таких что $\xi \ll 1$. Применимость его в случае разреженных систем с дальнедействующим межчастичным потенциалом, или тем более для плотных систем, условна.

2. В реальных системах потенциал парного взаимодействия $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ представляет собой сумму нескольких потенциалов различных типов, которую можно разделить на две компоненты — короткодействующую $U^{(s)}$ и дальнедействующую $U^{(c)}$, $U = U^{(s)} + U^{(c)}$. Первоначально рассмотрим

разреженную систему только с короткодействующим потенциальным парным потенциалом, $U = U^{(s)}$, характеризующуюся условием $nr_c^3 \ll 1$. Тогда в качестве бинарной функции распределения можно использовать ее нулевое приближение по параметру плотности

$$G^{(0)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \exp \left[-\frac{U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{\Theta} \right]. \quad (5)$$

Так как калибровочные поправки — это величины, пропорциональные $\frac{\partial r_c}{\partial n}$, то, в силу свойственной короткодействующим потенциалам слабой зависимости их параметров от плотности, в нулевом приближении по ν в (5) можно пренебречь пространственной зависимостью r_c и других параметров потенциала и считать $r_c = \text{const}$. Используя условие слабой неоднородности системы $r_c \ll L_n$, $n(\mathbf{r}', t)$ в (3) можно заменить линейным разложением в окрестности точки

$$n(\mathbf{r}', t) = n(\mathbf{r}, t) - \nabla n(\mathbf{r}, t)(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (6)$$

Подставляем (5) и (6) в (3) и выполняем частичное интегрирование. Для этого удобно перейти в цилиндрическую систему координат с началом в точке \mathbf{r} и осью z' , совпадающей с направлением ∇n в точке \mathbf{r} . Поскольку определяющий вклад в величину интеграла вносит окрестность точки z радиуса r_c , то не зависимо от размеров системы, которые заведомо намного превышают r_c , можно считать, что интегрирование производится по всей оси z' . Если существуют границы раздела, то это будет справедливо на расстояниях $r \gg r_c$ от границ, когда можно пренебречь возникающими в этом случае членами $\sim \exp\left(-\frac{r}{r_c}\right)$.

В результате (3) приводится к виду

$$\mathbf{J}(\mathbf{r}, t) = D_0 n(\mathbf{r}, t) \beta_1(\Theta) \nabla n(\mathbf{r}, t) \quad (7)$$

(при этом использовалось соотношение Эйнштейна для невырожденной системы $D_0 = b\Theta$ [4,5]), где

$$\beta_1(\Theta) = 4\pi \int_0^\infty dz z^2 \left(e^{-\frac{U(z)}{\Theta}} - 1 \right) \quad (8)$$

есть первый неприводимый интеграл Майера, равный с точностью до множителя второму вириальному коэффициенту [8]. Поскольку мы рассматриваем разреженную систему с короткодействием, появление величин, связанных с вириальным разложением, закономерно. Несложно показать, что разложение бинарной функции распределения $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ в (3) по параметру плотности ξ при совместном использовании (6) порождает вириальное разложение дрейфового тока \mathbf{J} с коэффициентами, пропорциональными соответствующим вириальным коэффициентам.

Подстановка (7) в (1) сразу дает выражение для эффективного коэффициента диффузии из уравнения (4)

$$\bar{D}(n) = D_0 [1 + g(n) - n\beta_1(\Theta)]. \quad (9)$$

Из полученного в [1] выражения для величины g следует, что $g = O(\xi^2)$, поэтому ею можно пренебречь по сравнению с вкладом дрейфового члена $n\beta_1(\Theta) = O(\xi)$, $\xi \equiv \frac{U}{\Theta}$.

Рассмотрим уравнение (1) с \mathbf{J} , определенным по (7), (8), записанное для плоского одномерного распределения $n = n(x, t)$,

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D_0(1 - n\beta_1(\Theta))\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - D_0\beta_1(\Theta)\left(\frac{\partial n}{\partial x}\right)^2. \quad (10)$$

Будем искать решение (10) в виде сложной функции $n = F(v)$, где $v(x, t)$ удовлетворяет этому же уравнению, но без второго слагаемого в правой части. Если воспользоваться условием $nr^3 \ll 1$, по которому $n\beta_1 \ll 1$, и положить $\bar{D} \approx D_0$, то получим $F = -\frac{1}{\beta_1} \ln(Cv)$, $C = \text{const}$. Можно действовать по-другому, исходя из записи уравнения (10) в форме (4), и воспользоваться подстановкой Кирхгофа [13] $\int \bar{D}(F)dF = v$, что даст $F = \frac{1}{\beta_1} \left[1 - \sqrt{1 - 2\beta_1(v + C)} \right]$. Независимо от выбора приближения мы получаем, что даже при условии разреженности слабое короткодействующее взаимодействие дефектов приводит к искажению формы диффузионного профиля, определяемой без учета взаимодействия, т.е. из уравнения (4) при $\bar{D} = D_0$.

В качестве примера рассмотрим модельную систему с межчастичным взаимодействием, описываемым потенциалом Леннард-Джонса [12,14]

$$U_{LD}(R) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{R} \right)^6 \right],$$

отвечающую системе сферических бесструктурных нейтральных частиц. Для этого потенциала первый неприводимый интеграл (8) вычисляется точно [12]

$$\beta_1^{LD}(\Theta) = \frac{4\pi}{3}\sigma^3 \left[\left(\frac{4\epsilon}{\Theta} \right)^{\frac{1}{2}} \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) - \left(\frac{4\epsilon}{\Theta} \right)^{\frac{1}{4}} \Gamma\left(\frac{3}{4}\right) \right],$$

где Γ — гамма-функция. Из (9) тогда следует, что взаимодействие U_{LD} увеличивает эффективный коэффициент диффузии $\bar{D}(n)$ по сравнению с $D(n)$, если $\beta_1^{LD}(\Theta) < 0$ (при преобладании сил отталкивания), что выполняется при $\xi_{LD} = \frac{4\epsilon}{\Theta} < 0.2285$, и уменьшает в противоположном случае, при общем условии слабой неидеальности $\xi_{LD} \ll 1$. (Последнее для данного потенциала означает также отсутствие образования связанных состояний, т.е. кластеризации.)

В общем случае произвольного короткодействующего потенциала с $\xi = \frac{U}{\Theta} \ll 1$ для вычисления $\beta_1(\Theta)$ можно воспользоваться разложением в ряд по параметру неидеальности ξ . Причем разложение до членов первого порядка соответствует приближению $G = 1$ в выражении для тока (3). Примечательно, что в этом приближении для потенциала $U = \sum_i U_i$

общий поток $\mathbf{J} = \sum_i \mathbf{J}_i$, где \mathbf{J}_i — парциальный поток, обусловленный потенциалом U_i .

Например, для потенциала Борна–Майера (в модификации Хэвтингтона) [14] $U_{\text{BM}}(R) = A \exp\left(\gamma \frac{a_0 - R}{a_0}\right)$ с точностью до членов первого порядка по $\xi_{\text{BM}} = \frac{A}{\Theta} \beta_1^{\text{BM}}(\Theta) = -\frac{8\pi}{\Theta} A e^\gamma \left(\frac{a_0}{\gamma}\right)^3$. Поскольку a_0 имеет смысл среднего равновесного межчастичного расстояния, то $na_0^3 \sim 1$ и в соответствии с (9) дрейфовый вклад в \bar{D} есть величина постоянная.

Теперь, учитывая в (5) пространственную зависимость параметров потенциала, определяемую через их зависимость от плотности $r_c[n(\mathbf{r})]$, вычислим возникающую вследствие этого калибровочную добавку к основному дрейфовому члену (7)

$$\mathbf{J}^{(g)} = -D_0 n^2 \nabla r_c \frac{\partial \beta_1(\Theta)}{\partial r_c}.$$

Если система дефектов находится в стационарном поле температур, таком что $r_c \ll L_\Theta$, $L_\Theta \equiv \frac{\Theta}{|\nabla \Theta|}$, то, учитывая зависимости $\Theta(r)$ и $r_c(\Theta)$ в (5), после вычислений, аналогичных приведенным выше, получим содержащуюся в (3) калибровочную поправку к термодиффузионному току

$$\mathbf{J}_{td}^{(g)} = -D_0 n^2 \nabla \Theta \frac{\partial r_c}{\partial \Theta} \frac{\partial \beta_1(\Theta)}{\partial r_c}$$

обусловленную температурной зависимостью параметров потенциала.

3. Перейдем теперь к рассмотрению системы с парным потенциалом, содержащим дальнедействующую кулоновскую составляющую $U^{(c)}$, каковой является система заряженных дефектов. Подразумевается, что все дефекты — одного сорта и имеют одинаковый заряд Ze , нейтральная компонента отсутствует. Условие разреженности и слабой неидеальности для такой системы записывается как $nr_s^3 \gg 1$, где r_s — радиус экранирования. Вследствие этого условия, означающего, что в окрестности каждого дефекта системы радиуса r_s содержится большое количество других дефектов, а также существенной зависимости r_s от n , калибровочные поправки к потенциалу могут определять заметный вклад в дрейфовый ток. Поэтому подробно рассмотрим проявление пространственной зависимости радиуса экранирования в выражении (3) для случая кулоновской системы, по-прежнему предполагая ее разреженность.

Бинарная функция распределения такой системы в нулевом приближении по плазменному параметру $\xi_p \equiv \frac{(Ze)^2}{\epsilon_0 \Theta r_s}$ также имеет больцмановский вид (5), но в качестве U выступает эффективный перенормированный (экранированный) потенциал V , имеющий конечный радиус действия r_s [8, 15, 16]. Несмотря на доминирование кулоновских сил, учет короткодействующей составляющей в описании кулоновской системы принципиально необходимо, что связано с проблемой устранения кулоновских расходимостей [16, 17]. Используя традиционную в теории кулоновских

система модель кулоновских шаров [16], множитель в выражении для бинарной функции (5), определяемый короткодействующей составляющей, $\exp\left(-\frac{U^{(s)}}{\Theta}\right)$, заменяем ступенчатой функцией Хевисайда $\eta(R-r_0)$, где r_0 — удвоенный эффективный радиус отталкивающего ядра дефекта. По определению функция $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ должна быть симметрична по своим аргументам. В соответствии с (5) это свойство переносится на $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. В общем случае для пространственно-неоднородных систем $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ (а значит и $U(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$) удобно выражать через переменные $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$, $\rho = \frac{\mathbf{r} + \mathbf{r}'}{2}$, определяющие соответственно взаимное и среднее положение пары частиц [6]. Поэтому ищем V как функцию R и ρ , $V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{V}(\rho, R)$ тогда бинарная функция имеет вид

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \bar{G}(\rho, R) = \eta(R - r_0) \exp\left[-\frac{\bar{V}(\rho, R)}{\Theta}\right]. \quad (11)$$

Далее для наглядности в качестве заряженных точечных дефектов (точнее, их ядер) будем рассматривать примесные ионы внедрения, но при этом будем использовать общую форму записи выражений, применимую для точечных дефектов любой природы. Вследствие того, что подвижность ионов много меньше подвижности экранирующих частиц, можем использовать адиабатическое приближение [15]. (Под экранирующими частицами подразумеваются прежде всего свободные электроны и дырки. Однако экранировать взаимодействие ионов могут также и другие заряженные дефекты, имеющие большую, чем ионы, подвижность, например, вакансии). Оно предполагает мгновенность возникновения поляризационных эффектов; таким образом, экранирование межйонного взаимодействия можем считать статическим, адиабатически подстраиваемым под диффундирование ионов.

Благодаря этому обстоятельству и условию слабой неидеальности в уравнении для экранированного парного потенциала, получаемого в теории кулоновских систем на основе метода функций Грина [15], из которого мы определяем V , можно использовать статический предел приближения случайных фаз [15,18]

$$V(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = U^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \int d\mathbf{r}'' \Pi(\mathbf{r}'') U^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) V(\mathbf{r}'', \mathbf{r}'), \quad (12)$$

(уравнение обобщено нами на случай неоднородного распределения ионов). Входящие в (12) величины

$$\Pi(\mathbf{r}) = \sum_a \left(\frac{z_a}{Z}\right)^2 \Pi_a(\mathbf{r}), \quad \Pi_a(\mathbf{r}) = -(2s_a + 1)P \int \frac{dp}{(2\pi)^3} \frac{\partial f_a(p)}{\partial \varepsilon_a}, \quad (13)$$

(символ P указывает на главное значение интеграла) $\Pi_a(\mathbf{r})$ — вещественная часть поляризационного оператора экранирующих частиц сорта a (статический предел формулы Линдхарда) [15,18],

$$f_a(p) = \left[\exp\left(\frac{\varepsilon_a - \mu_a}{\Theta}\right) + 1 \right]^{-1}$$

— фермиевское распределение, $\varepsilon_a = p^2/(2m_a)$ — одночастичная энергия, μ_a — химический потенциал, s_a — спин, m_a — эффективная масса, z_a — кратность заряда экранирующей компоненты сорта a ; $U^{(0)}(R) = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_0 R}$ — затравочный кулоновский потенциал межзонного взаимодействия, ε_0 — диэлектрическая проницаемость среды — матрицы.

Как было отмечено нами в [2], ионы не участвуют в экранировании, т.е. суммирование по сортам частиц в выражении для Π (13) не включает ионную компоненту. (Кроме того пренебрегаем другими вкладками в экранирование, например, обусловленными поляризацией электронов в связанных состояниях [15].)

Используя связь Π и обратной длины экранирования $\kappa = r_s^{-1}$: $\Pi = \varepsilon_0 \kappa^2 / (4\pi (Ze)^2)$, и, переходя к переменным R и ρ , перепишем уравнение (12) в виде

$$\bar{V} \left(\frac{\mathbf{r} + \mathbf{r}'}{2}, |\mathbf{r} - \mathbf{r}'| \right) = U^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) - \frac{\varepsilon_0}{4\pi (Ze)^2} \int d\mathbf{r}'' \kappa^2(\mathbf{r}'') U^{(0)}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|) \bar{V} \left(\frac{\mathbf{r}' + \mathbf{r}''}{2}, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \right). \quad (14)$$

Подчеркнем, что из записи уравнения для экранированного потенциала в такой форме явным образом следует необходимость учета координатной зависимости $\kappa(\mathbf{r})$.

Для решения (14) воспользуемся условием слабой неоднородности системы $r_s \ll L_n$ и заменим $\kappa^2(\mathbf{r}'')$ его линейным разложением в окрестности точки ρ , и аналогично для $\bar{V} \left(\frac{\mathbf{r}' + \mathbf{r}''}{2}, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''| \right)$ по первому аргументу.

Тогда, ограничиваясь членами не старше первого порядка по $\frac{\partial \kappa}{\partial \rho}$ (что то же самое, что и по ν), получим вместо (14)

$$\begin{aligned} \bar{V}(\rho, R) &= \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_0 R} - \frac{\kappa^2(\rho)}{4\pi} \int d\mathbf{r}'' \frac{\bar{V}(\rho, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} + \\ &+ \frac{1}{4\pi} \frac{\partial \kappa^2}{\partial \rho} \int d\mathbf{r}'' \frac{\bar{V}(\rho, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \left(\frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}''}{2} + \frac{\mathbf{r}' - \mathbf{r}''}{2} \right) + \\ &+ \frac{\kappa^2}{8\pi} \int d\mathbf{r}'' \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}''}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}''|} \frac{\partial \bar{V}(\rho, |\mathbf{r}' - \mathbf{r}''|)}{\partial \rho}, \end{aligned} \quad (15)$$

которое решаем методом итераций. Нулевая итерация \bar{V}_0 есть решение (15), в правой части которого опущены два последних слагаемых. С учетом конечности размеров ионов

$$\bar{V}(\rho, R) = \frac{(Ze)^2}{\varepsilon_0(1 + \kappa r_0)R} \exp[-\kappa(\rho)(R - r_0)]. \quad (16)$$

Следующая итерация, определяющая калибровочную поправку $\Delta \bar{V}$ к потенциалу \bar{V}_0 , равна последним двум слагаемым в (15), в которых сделана

подстановка $\bar{V} = \bar{V}_0$. Исчисляя по вычислениям таким образом интегралов упрощающую процедуру, предложенную в Приложении 2 в [16], получим

$$\Delta \bar{V}(\rho, R) = \frac{2}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \rho} \rho \bar{V}_0(\rho, R) + \dots \quad (17)$$

Многоточие в этом выражении означает, что оно включает в себя еще несколько однотипных слагаемых, представляющих собой произведения $(\nabla \kappa \rho) \exp(-\kappa R)$ и многочленов от κR . Однако поскольку при дальнейших вычислениях после подстановки (16), (17) в (11), а затем в (3) все эти члены дают взаимно сокращающиеся слагаемые, мы опускаем их в (17).

Главная особенность полученного решения уравнения (15) состоит в том, что основной член в потенциале $\bar{V} = \bar{V}_0 + \Delta \bar{V}$, определяемый (16), сохраняет ту же форму зависимости от межчастичного расстояния R , как и в пространственно-однородном случае; зависимость от ρ включается через зависимость параметра κ от плотности $\kappa(n(\rho))$. Калибровочная поправка $\Delta \bar{V}$ есть результат «деформации» \bar{V}_0 по градиенту плотности.

Чтобы провести вычисления в выражении для дрейфового тока (3), используем условие разреженности $\xi_p \ll 1$ и линеаризуем выражение (11) для бинарной функции \bar{G}

$$\bar{G}(\rho, R) = \eta(R - r_0) \left(1 - \frac{\bar{V}_0 + \Delta \bar{V}}{\Theta} \right),$$

а в силу условия слабой неоднородности $\nu \ll 1$ используем разложение (11) для $n(\mathbf{r}, t)$ и

$$e^{-\kappa(\rho)R} = e^{-\kappa(\mathbf{r})R} \left(1 + \frac{1}{2} \frac{\partial \kappa}{\partial \mathbf{r}} \mathbf{R} R \right).$$

Как и в разделе 2, предполагается, что интегрирование в (3) производится по всему объему; при наличии границ раздела подразумевается, что $r, r' \gg r_s$. С точностью до членов первого порядка по параметру неоднородности ν основной член для потока, обусловленный \bar{V}_0 , имеет вид

$$\mathbf{J}_0 = \frac{4\pi(Ze)^2 b n}{\varepsilon_0 \kappa^2} \left(\frac{2}{\kappa} \frac{\partial \kappa}{\partial \mathbf{r}} - \frac{\partial n}{\partial \mathbf{r}} \right). \quad (18)$$

Дополнительный член, обусловленный калибровочной поправкой к потенциалу (17), определяет добавочный поток

$$\mathbf{J}^{(g)} = - \frac{8\pi(Ze)^2 b n}{\varepsilon_0 \kappa^3} \frac{\partial \kappa}{\partial \mathbf{r}}. \quad (19)$$

Как (18), так и (19) содержат калибровочные добавки — члены, пропорциональные $\nabla \kappa$, — являющиеся равными по величине и противоположными по знаку. Вследствие их взаимного сокращения конечный результат для $\mathbf{J} = \mathbf{J}_0 + \mathbf{J}^{(g)}$ имеет вид, который получался бы из (11) в случае $\kappa = \text{const}$ при тех же предположениях, что были сделаны при вычислении (18) и (19). Этот результат является прямым следствием того, что основной член в

экранированном потенциале имеет вид, определяемый выражением (16), и интегрирование производится по всему пространству. Соответствующие вычисления показывают, что ненулевая калибровочная поправка к дрейфовому току является величиной второго порядка по ξ_p .

Использование линейного по ξ_p приближения для бинарной функции, как это уже отмечалось в разделе 2, эквивалентно приближению $G = 1$ в (3). При этом учет фактора короткодействующих сил $\eta(R - r_0)$ при интегрировании в (3) с подстановкой (16), (17) означает просто сдвиг нижнего предела интегрирования в нуль, так что в конечном счете результаты вычисления вкладов в \mathbf{J} членов первого и второго порядков разложения по ξ_p (при ограничении первым порядком по ν) совпадают с выражениями, получающимися, если в (3) в качестве G берется бинарная функция для точечных частиц ($r_0 = 0$ в (11), (16), (17)). Использование приближения точечных частиц прежде всего означало бы значительное упрощение всех вычислений, проведенных выше. Тем не менее применимость его ограничена вторым порядком в разложении G по ξ_p и первым — в n по ν : члены старших порядков будут давать расходящиеся при $r \rightarrow 0$ выражения для \mathbf{J} . Это обстоятельство связано с общим вопросом о разложимости бинарной функции распределения кулоновской системы по плазменному параметру, который подробно проанализирован в [17].

Таким образом, в приближении первых порядков по параметрам неоднородности ν и плазменному ξ_p выражение для эффективного коэффициента диффузии \bar{D} слабонеоднородной слабонеидеальной системы заряженных дефектов, получающиеся при подстановке (18), (19) в (1), имеет вид

$$\bar{D}(n) = D_0 \left(1 + \frac{4\pi(Ze)^2 bn}{\varepsilon_0 \kappa^2} \right). \quad (20)$$

Обратная длина экранирования κ в нем определяется в соответствии с (13) и является функцией концентраций экранирующих частиц n_a . Поэтому уравнение (4) (с \bar{D} из (20)) необходимо дополнить условиями связи n и n_a . В общем случае — это являющиеся необходимыми условиями равновесия кулоновской системы соотношения для моментов смешанной бинарной функции [19]. Применительно к нашей задаче они становятся условиями адиабатической равновесности подсистемы экранирующих частиц относительно ионного распределения, т.е. соотношениями для моментов бинарной функции пар ион-экранирующая частица сорта a $G_{0a}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$: нулевого —

$$Zn(\mathbf{r}, t) + \sum_a z_a n_a(\mathbf{r}, t) = 0 \quad (21a)$$

(условие общей электронейтральности); первого —

$$Zn(\mathbf{r}, t)r_i + \sum_a z_a \int \frac{dr'}{v} \mathbf{r}'_i n_a(\mathbf{r}', t) G_{0a}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = 0 \quad (21b)$$

(условие локальной нейтральности); второго —

$$\tau_{jk}^i(\mathbf{s}) \left[Zr^j r^k n(\mathbf{r}, t) + \sum_a z_a \int \frac{dr'}{v} \mathbf{r}'^j \mathbf{r}'^k n_a(\mathbf{r}', t) G_{0a}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \right] = 0, \quad (21b)$$

где $\tau_{ijk}(\mathbf{s}) = -3(\delta_{ij}s_k + \delta_{ik}s_j + \delta_{jk}s_i - 5s_i s_j s_k)$, $\mathbf{s} = \frac{\mathbf{r}}{r}$, $i, j, k = 1, 2, 3$, по повторяющимся индексам производится суммирование, v — нормировочный объем; так же как и в (13), индекс a относится только к экранирующим компонентам. (Последние два соотношения для случая однородной системы заменяются аналогичными соотношениями Стиллинджера-Ловетта [16, 20].) Выражение для G_{0a} получается из (11), (16), (17) заменой Z^2 на $z_a Z$, r_0 на $\frac{r_a}{2}$.

Итак, окончательно получаем, что диффузия в слабонеоднородной слабонеидеальной системе заряженных дефектов описывается уравнением диффузии (4) с коэффициентом $\bar{D}(n)$, определяемым по (20), в совокупности с дополнительными условиями (21a–в). (В последних, естественно, подразумевается использование выражений для n , n_a и с той же степенью точности по ξ и ν , что и при получении выражения для $\bar{D}(n)$.)

В качестве частного случая эта система уравнений содержит традиционно используемое для описания диффузии заряженных дефектов приближение внутреннего (самонаведенного) поля [5]. В соответствии с ним плотность дрейфового тока в диффузионном уравнении (1) $\mathbf{J} = Zebn\mathbf{E}_{in}$, а напряженность внутреннего поля \mathbf{E}_{in} определяется из условия термодинамического равновесия экранирующих частиц в поле неоднородного распределения ионов [5, 8] и равна $\mathbf{E}_{in} = -\frac{\nabla\mu}{e}$, где μ — химический потенциал экранирующей подсистемы.

Ограничимся следующими двумя предельными случаями. а) Невырожденные экранирующие компоненты (дебаевский предел). Тогда из (13) имеем [15]

$$\Pi_a = \frac{n_a}{\Theta}, \quad \kappa^2 = \kappa_D^2 = \sum_a \frac{4\pi(z_a e)^2 n_a}{\varepsilon_0 \Theta},$$

что после подстановки в (20) дает

$$\bar{D}(n) = D_0 \left(1 + Z^2 \frac{n}{N} \right), \quad N \equiv \sum_a z_a^2 n_a. \quad (22)$$

Рассмотрим случай двухкомпонентной ионно-электронной плазмы. Если ограничиться только одним дополнительным условием (21a) (условием общей электронейтральности), которое справедливо лишь в масштабе длин, превышающих r_s , то из него получим $Zn = n_e$ (n_e — плотность электронной компоненты). Используя эту связь в (22) имеем результат приближения внутреннего поля

$$\bar{D} = D_0(1 + Z),$$

которое само в этом случае равно $\mathbf{E}_{in} = -\frac{\Theta}{e} \nabla \ln n_e$ [5]. (Отметим, что выражение для \mathbf{J} , определенное по \mathbf{E}_{in} , в этом случае совпадает с выражением (19) для калибровочной поправки $\mathbf{J}^{(g)}$.)

В случае многокомпонентной экранирующей составляющей \bar{D} становится функцией концентрации ионов. Например, для донорной примеси в невырожденном полупроводнике, определяя N из условий $n_e n_h = n_i^2$

и (21a) — $n_e = Z n + n_h$, n_h , n_i — концентрации дырок и собственных электронов, соответственно, получим из (22)

$$\bar{D} = D_0 \left(1 + \frac{Z^2 n}{\sqrt{(Zn)^2 + 4n_i^2}} \right).$$

Этот результат получается в приближении внутреннего поля, если E_{in} определяется по электронной концентрации n_e , а вкладом дырок пренебрегают [5].

б) Полностью вырожденные экранирующие компоненты. В этом пределе r_s является длиной экранирования Томаса–Ферми [15]

$$\kappa_{TF}^2 = \frac{4e^2}{\varepsilon_0 \hbar^2} \sum_a z_a m_a \left[\frac{3n_a(2s_a + 1)^2}{4\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \left[1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{\Theta}{\Theta_{Fa}} \right)^2 \right]$$

(Θ_{Fa} — фермиевская температура экранирующей компоненты сорта a). Считаем, что в рассматриваемой области значений параметров системы, добавочный к V осциллирующий член, возникающий при экранировании вырожденными частицами [18], вследствие температурного размытия отсутствует. Полагая, что вырождение обусловлено соответствующим уровнем легирования, для ионно-электронной плазмы из (20), (21a), пренебрегая слабой температурной зависимостью κ_{TF} , будем иметь, как это и должно быть, результат приближения внутреннего поля

$$\bar{D} = D_0 \left(1 + \alpha Z^{\frac{5}{3}} n^{\frac{2}{3}} \Theta^{-1} \right), \quad \alpha \equiv \pi \left(\frac{\pi}{3} \right)^{\frac{1}{3}} \frac{\hbar^2}{m^*}.$$

Вследствие условия $n\kappa_{TF}^{-3} \gg 1$ второе слагаемое превышает единицу, т.е. дрейфовый ток преобладает над собственно диффузионным. При пренебрежении последним (4) становится уравнением степенной диффузии, которое решается точно [13].

Таким образом, приближение внутреннего поля соответствует укороченной системе (4), (20), (21a), в которой \bar{D} определен с точностью до членов первого порядка по ξ_p . Соответственно, выход за рамки этого приближения связан или с использованием членов более высоких порядков по ξ_p в $\bar{D}(n)$ [2], или с привлечением условий (21б–в).

Отметим, что ограничение условиями слабой неоднородности и разреженности системы позволяет пренебрегать существенной в общем случае зависимостью свойств среды от концентрации дефектов. В частности, мы можем пренебречь неоднородностью поляризации фона, приводящей к зависимости диэлектрической проницаемости от плотности экранирующих частиц [15,16] и использовать значение этой величины для среды-матрицы ε_0 .

4. Несмотря на формальное сведение случая слабонеоднородной плазмы к случаю разреженной системы с короткодействием (введение эффективного экранированного потенциала с конечным радиусом действия, общий вид бинарной функции (11)), их различие, определяемое величиной параметра плотности ξ , проявляется в характере влияния взаимодействия частиц на их диффузию. Прежде всего это касается величины эффективного коэффициента диффузии $\bar{D}(n)$. Поскольку для систем

с короткодействием $nr_c^3 \ll 1$, а по определению (8) $\beta_1 \sim r_c^3$, то вклад взаимодействия в \bar{D} , равный $D_0 n \beta_1 \lesssim D_0$ (учитывая условие $\xi \ll 1$). Кулоновское взаимодействие приводит к многократному увеличению D_0 — см. (20) и его следствия.

Калибровочные поправки к дрейфовому току в случае короткодействующего потенциала содержат малый фактор $\frac{\partial r_c}{\partial n}$, и потому их учет несуществен. Для кулоновской же системы, как это видно из выражений (18), (19), калибровочные поправки (члены $\sim \nabla \kappa$) есть величины того же порядка, что и основной член. Интересной особенностью этого случая является их взаимное сокращение, что определяется исключительно формой аналитической зависимости экранированного потенциала (16). Поэтому в приближении до членов первого порядка по ξ_p в подынтегральном выражении в (14) κ можно считать не зависящей от \mathbf{r}'' , и $\bar{V} = \bar{V}_0$ с $\kappa = \text{const}$, т.е. как если бы система была пространственно-однородной. Однако закон экранирования (16) не является единственно возможным [18], и в случае иной зависимости от R для экранированного потенциала, или его анизотропности такой взаимной компенсации калибровочных поправок к дрейфовому члену может не быть (для потенциала они не сокращаются, см. (16), (17)), что должно существенно повлиять на величину $\bar{D}(n)$. Таким образом, условие слабой неоднородности не может служить априорным основанием для пренебрежения зависимостью длины экранирования r_s от координаты и обусловленных ею калибровочных поправок в дрейфовом токе.

Также в разделе 3 в явном виде показана связь между экранированным кулоновским потенциалом взаимодействия заряженных дефектов и внутренним полем \mathbf{E}_{in} , которая устанавливает область применимости последнего: $nr_s^3 \gg 1$, $\frac{r_s}{L_n} \ll 1$. (В частности, для ионно-электронной примесной плазмы первое неравенство имеет вид $n \ll 1.083 \cdot 10^5 (\epsilon_0 T/Z)^3$ — для невырожденной компоненты, $n \gg 3.975 \cdot 10^{26} Z(m^*/\epsilon_0 m_e)^3$ — для вырожденной, $[n] = \text{см}^{-3}$, $[T] = \text{К}$, m^*/m_e — относительная эффективная масса электронов). Этот вывод отвечает физическому смыслу приближения внутреннего поля, в котором пренебрегают флуктуациями внутривязанного поля на масштабах, меньших r_s [5]. Нарушение этих ограничений при использовании приближения внутреннего поля, как показывает численный анализ [2], приводит к значительным погрешностям. Это объясняется тем, что при высоких значениях концентрации n , таких что $nr_s^3 \lesssim 1$, происходит перестройка кулоновской системы: экранирование из коллективного превращается в одночастичный эффект [17]. Соответственно, кардинальным образом меняется структура бинарной функции $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$. Поэтому полученные в разделе 3 результаты для слабонеидеальной плазмы ($nr_s^3 \gg 1$), принципиально недопустимо экстраполировать на случай плотной плазмы ($nr_s^3 \lesssim 1$), который требует особого рассмотрения.

Ряд других вопросов, связанных со сделанными выше упрощениями, также необходимо проанализировать отдельно. В частности, полученные здесь выражения для $\bar{D}(n)$ непосредственно применимы лишь для случая однопоточковой диффузии [4,5]; для описания многопоточковой диффузии необходимо использовать систему уравнений вида (1), отвечающих от-

дельным сортам дефектов. Другой вопрос — это диффузия вблизи поверхности раздела (при $r < r_c$), представляющей собой специфический случай неоднородности. Обобщение модели (1)–(3) и подхода, используемого здесь, на эти случаи диффузии взаимодействующих дефектов будет представлено в следующих частях данной статьи.

В заключение хотелось бы поблагодарить Бриллиантова Н.В. (МГУ) за полезные обсуждения отдельных промежуточных результатов.

Список литературы

- [1] Бриллиантов Н.В., Квяткевич А.И. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 12. С. 62–70.
- [2] Бриллиантов Н.В., Вольский В.А., Квяткевич А.И., Тимошкин В.Н. // ФТП. 1990. Т. 24. № 5, 860–865.
- [3] Климонтович Ю.Л. Статистическая физика. М., 1982. 608 с.
- [4] Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах: Пер. с англ. М., 1971. 277 с.
- [5] Атомная диффузия в полупроводниках /Под ред. Д. Шоу: Пер. с англ. М., 1975. 684 с.
- [6] Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М., 1961. 280 с.
- [7] Phil. Mag. A // 1988. V. 58. N 1 (Special Issue: Interatomic Forces in Relation to Defects and Disorder in Condensed Matter).
- [8] Квасников И.А. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М., 1991. 800 с.
- [9] Kagan Yu., Klingler M.I. // J. Phys. C. 1974. V. 7. N 16. P. 2791–2807.
- [10] Боголюбов Н.Н., Ширков Д.В. Введение в теорию квантованных полей. М., 1984. 600 с.
- [11] Овчинников А.А., Тимашев С.Ф., Белый А.А. Кинетика диффузионно-контролируемых химических процессов. М., 1986. 288 с.
- [12] Балеску Р. Равновесная и неравновесная статистическая механика. Т. 1: Пер. с англ. М., 1978. 405 с.
- [13] Райченко А.И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев, 1981. 396 с.
- [14] Torrens I.M. Interatomic potentials. N.Y., 1972. 247 p.
- [15] Крефт В.-Д., Кремп Д., Эбелинг В., Ренке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц: Пер. с англ. М., 1988. 408 с.
- [16] Шмидт А.Б. Статистическая термодинамика классической плазмы. М., 1991. 119 с.
- [17] Мартынов Г.А. // УФН. 1967. Т. 91. № 3. С. 455–483.
- [18] Платцман Ф., Вольф П. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела: Пер. с англ. М., 1975. 438 с.
- [19] Gruber Ch., Lebowitz J.L., Martin Ph.A. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. N 2. P. 944–954.
- [20] Stillinger F.H. (jr.), Lovett R. // J. Chem. Phys. 1968. V. 49. N 5. P. 1991–1994.

Московский инженерно-физический институт

Поступило в Редакцию
13 мая 1993 г.