

УДК 539.219.3

## ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ ДЛЯ СИСТЕМЫ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ДЕФЕКТОВ В ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Н. В. Бриллиантов, А. И. Квяткевич

Рассматривается вывод кинетического уравнения и соотношений для кинетических коэффициентов, описывающих диффузию взаимодействующих точечных дефектов в твердом теле. Для случая примеси внедрения в области невысокой концентрации последних получены явные выражения для концентрационной зависимости коэффициентов диффузии: термодинамического (химического)  $D = D_0 (1 + (2a + b) c)$  и одночастичного (изоконцентрационного)  $D_1 = D_0 (1 + ac)$ , где  $c$  — концентрация примеси, константы  $a$  и  $b$  определяются потенциалом взаимодействия частиц. Конкретные расчеты проведены для системы заряженных примесей в полупроводниках. Проведено сравнение микроскопического подхода и подхода в рамках неравновесной термодинамики.

Для построения количественной теории диффузии точечных дефектов в твердом теле (примесных атомов, собственных дефектов) необходимо учитывать взаимодействие диффундирующих частиц. Наиболее простым и распространенным является феноменологический учет этих факторов путем использования диффузионного уравнения с коэффициентом диффузии, зависящим от концентрации

$$dc/dt = \nabla D(c) \nabla c. \quad (1)$$

Зависимость  $D(c)$  обычно подбирают эмпирически из условия согласия решения уравнения (1) с экспериментом [1-5]. Сам вид модельных зависимостей, как правило, не связан с физическим характером процесса.

При таком подходе  $D(c)$  (феноменологический кинетический коэффициент, связывающий поток частиц с градиентом их концентрации) из уравнения (1) ниже мы будем называть «термодинамическим» коэффициентом («химическим» по терминологии [1]). К уравнению (1) приводят также соотношения неравновесной термодинамики [6]; зависимость  $D(c)$  при этом определяется зависимостью химического потенциала от концентрации примеси [7, 8]. Уравнение вида (1) с соответствующим выражением для  $D(c)$  получают и при полупредельном описании электрически взаимодействующих примесей в полупроводниках (см., например, [1]). Как будет показано ниже, эти подходы не учитывают важные особенности диффузионных процессов.

В целом ряде задач (кинетика комплексообразования и кластеризации примесей, рассеяние тепловых нейтронов дефектами и др.) встает вопрос о концентрационной зависимости коэффициента диффузии для пространственно-однородного случая. Коэффициент диффузии при этом — кинетический коэффициент, определяющий зависимость среднеквадратичного смещения частицы от времени:  $\langle \Delta R^2(t) \rangle = 6D_1 t$ ; этот коэффициент ниже будем называть «одночастичным» («изоконцентрационным» по терминологии [1]). Для ансамбля невзаимодействующих частиц рассматриваемые кинетические коэффициенты совпадают, но при наличии взаимодействия могут значительно отличаться.

В рамках традиционных подходов не удается исследовать концентрационную зависимость «одночастичного» коэффициента диффузии и установить его связь с «термодинамическим» коэффициентом. Также остается открытым вопрос об адекватности уравнения (1) или о границах его применимости. Все это требует микроскопического подхода к выводу кинетического уравнения, адекватно описывающего диффузию взаимодействующих частиц. Это уравнение должно описывать эволюцию функции распределения  $c(\mathbf{R}, t)$  с пространственным и временным масштабом, значительно превосходящим атомарный, а кинетические коэффициенты уравнения должны определяться из микроскопической модели движения.

Микроскопический подход к описанию диффузии развивался в целом ряде работ. В [9, 10], например, рассматривалась концентрационная зависимость термодинамического коэффициента диффузии. Кинетическое уравнение, выведенное в этих работах, в общем случае имеет вид, отличный от (1). Однако соотношения, полученные авторами, содержат значительное число модельных параметров, что затрудняет их практическое использование, а приближение среднего поля не учитывает влияния флуктуаций плотности числа частиц.

В настоящей работе рассмотрен простой и удобный метод вывода кинетического уравнения и получения микроскопических выражений для кинетических коэффициентов. Расчет последних был проведен для ансамбля дефектов, взаимодействующих посредством парного потенциала  $U_2(\mathbf{r})$ , но не взаимодействующих с другими ансамблями дефектов. Такая модель описывает диффузию по междоузлиям примесей внедрения или собственных дефектов в случае, когда можно пренебречь взаимной аннигиляцией последних.

Для вывода кинетического уравнения введем микроскопическую плотность числа частиц  $n(\mathbf{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i(t))$ , где  $N$  — полное число частиц, и функцию  $\Phi(\Delta\mathbf{r}_i, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)$  — микроскопическую плотность вероятности того, что некоторая частица перемещается за время  $\Delta t$  на вектор  $\Delta\mathbf{r}$ , при условии, что в момент времени  $t$  она находилась в точке  $\mathbf{r}_i$ , а остальные частицы располагались в точках  $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N$ . Из определения этих функций следует равенство

$$n(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \int \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \Delta\mathbf{r}_i) \Phi(\Delta\mathbf{r}_i, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) d(\Delta\mathbf{r}_i). \quad (2)$$

Макроскопическая функция распределения  $c(\mathbf{R}, t)$  с характерными масштабами  $R_0 \gg a$ ,  $t_0 \gg \tau_0$ , где  $a$ ,  $\tau_0$  — постоянная решетки и среднее время между диффузионными скачками, связана с  $n(\mathbf{r}, t)$  соотношением  $c(\mathbf{R}, t) = \Omega_R^{-1} \int_{\Omega_R} \langle n(\mathbf{r}, t) \rangle d\mathbf{r}$ , где  $\Omega_R \sim R_0^3$  — объем области, по которой производится сглаживание;  $\langle \dots \rangle$  означает усреднение по положениям частиц  $\mathbf{r}_1(t) \dots \mathbf{r}_N(t)$ .

Пусть  $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$  и  $\tilde{n}(\mathbf{k}, t)$  — пространственные Фурье-образы функций  $c(\mathbf{R}, t)$  и  $n(\mathbf{R}, t)$ . Тогда, как несложно видеть из определения  $c(\mathbf{R}, t)$ , уравнение, которому подчиняется  $\tilde{c}(\mathbf{k}, t)$ , должно совпадать с последним для  $\langle \tilde{n}(\mathbf{k}, t) \rangle$  при малых значениях  $k$ , т. е. при  $k \ll R_0^{-1}$ . Таким образом, для получения кинетического уравнения для  $c(\mathbf{R}, t)$  удобно провести усреднение уравнения для  $\tilde{n}(\mathbf{k}, t)$  при малых  $k$  по соответствующему ансамблю, а затем перейти из  $\mathbf{k}$ - в  $\mathbf{R}$ -пространство.

Проведем в (2) Фурье-преобразование, полагая, что  $k \ll R_0^{-1}$ , а интервал времени  $\Delta t$  ограничен условием  $D\Delta t \ll R_0^{-1}$ . Разложим правую и левую части уравнения в ряд по  $\mathbf{k}$  и  $\Delta t$ , удерживая члены второго порядка по  $\mathbf{k}$  и первого по  $\Delta t$ ; можно показать, что  $(\partial^2/\partial t^2) \tilde{n}(\mathbf{k}, t) (\Delta t)^3 ((\partial/\partial t) \tilde{n}(\mathbf{k}, t) \times (\Delta t) \sim D\Delta t/R_0^2 \ll 1)$ .

Из определения  $\Phi(\Delta\mathbf{r}_i, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)$  следует, что

$$\begin{aligned} \bar{\Phi}(\mathbf{k}, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)|_{k=0} &= 1, \\ \frac{\partial}{\partial k^\alpha} \bar{\Phi}(\mathbf{k}, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)|_{k=0} &= i\overline{\Delta r_i^\alpha}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t), \\ \frac{\partial^2}{\partial k^\alpha \partial k^\beta} \bar{\Phi}(\mathbf{k}, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)|_{k=0} &= i^2 \overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t), \end{aligned} \quad (3)$$

где

$$\bar{\Phi}(\mathbf{k}, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) = \int e^{i\mathbf{k}\Delta\mathbf{r}_i} \bar{\Phi}(\Delta\mathbf{r}_i, \Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) d(\Delta\mathbf{r}_i),$$

$\overline{\Delta r_i^\alpha}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)$  — средняя  $\alpha$ -компонента смещения частицы  $i$  за промежутки  $(t, t + \Delta t)$  при условии, что начальные координаты частиц были  $\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N$ . Аналогичный смысл имеет выражение  $\overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t)$ .

Таким образом, уравнение для  $\langle \bar{n}(\mathbf{k}, t) \rangle$  принимает вид

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \langle \bar{n}(\mathbf{k}, t) \rangle &= \frac{1}{\Delta t} i k^\alpha \left\langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \overline{\Delta r_i^\alpha}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) \right\rangle + \\ &+ \frac{1}{2\Delta t} i^2 k^\alpha k^\beta \left\langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) \right\rangle, \end{aligned} \quad (4)$$

где по повторяющимся индексам  $\alpha, \beta = x, y, z$  проводится суммирование.

Смещение частицы  $\Delta r_i$  можно представить в виде суммы  $m$  ( $0 \leq m < \infty$ ) элементарных скачков в соседние минимумы потенциального рельефа, ниже называемые узлами, которые происходили в моменты времени  $t_1, \dots, t_m$  с вероятностью  $P_m(t_1, \dots, t_m) dt_1 \dots dt_m$ . Обозначим вектор, соединяющий выбранный узел с соседним,  $\mathbf{a}_l$ , где  $l=1, q$  ( $q$  — число соседних узлов), а вероятность того, что скачок произошел именно в направлении  $\mathbf{a}_l$ , — через  $W_l$ . При наличии взаимодействия между частицами вероятности  $W_l(t_n)$  представим в виде

$$W_l(t_n) = W_l^0 + \beta_l \mathbf{F}(\mathbf{t}_n) + \dots, \quad \beta_l = \text{grad}_{\mathbf{F}} W_l(t_n)|_{\mathbf{F}=0}, \quad (5)$$

где  $W_l^0$  — вероятность перехода в отсутствие внешней силы;  $\mathbf{F}(\mathbf{t}_n)$  — сила, действующая на частицу со стороны других в момент времени  $t_n$ . В соотношении (5) оставлены только линейные члены разложения  $W_l(\mathbf{F}(\mathbf{t}_n))$ . Для простоты пренебрежем зависимостью  $W_l^0$  от направления предыдущего скачка, тогда  $\sum_{l=1}^q \mathbf{a}_l W_l^0 = 0$ .

Силу, действующую на частицу, запишем в виде суммы парных взаимодействий

$$\mathbf{F}_i(t_n) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \mathbf{f}(\mathbf{r}_{ij}(t_n)) = \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \int dx f(\mathbf{x}) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j(t_n) + \mathbf{r}_i(t_n)). \quad (6)$$

Учитывая все вышесказанное, получим

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \overline{\Delta r_i^\alpha}(\Delta t, \mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N, t) \right\rangle &= \frac{1}{\Delta t} \sum_{m=1}^{\infty} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \dots dt_m \times \\ &\times P_m(t_1 \dots t_m) \sum_{p=1}^m \sum_{l=1}^q a_l^\alpha \int dx dy (\beta_l f(\mathbf{x})) e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}} \times \\ &\times \left\langle \sum_{\substack{i, j=1 \\ j \neq i}}^N |\delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j(t_p) + \mathbf{r}_i(t_p)) \right\rangle. \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогичным образом приходим к выражению

$$\begin{aligned} \frac{1}{\Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}_i} \overline{\Delta r_i^2 \Delta r_i^3} \right\rangle &= \frac{1}{\Delta t} \sum_{m=1}^{\infty} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \dots dt_m P_m(t_1 \dots t_m) \times \\ &\times \sum_{p=1}^m \sum_{l=1}^q a_l^\alpha a_l^\beta W_l^0 \int dy e^{i\mathbf{k}\mathbf{y}} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle + \\ &+ \frac{1}{\Delta t} \sum_{m=1}^{\infty} \int_t^{t+\Delta t} dt_1 \dots dt_m P_m(t_1 \dots t_m) \sum_{\substack{p, s=1 \\ p \neq s}}^m \sum_{l_1, l_2=1}^q a_{l_1}^\alpha a_{l_2}^\beta \int dx dy dz \times \\ \times e^{i\mathbf{k}\mathbf{z}} (\beta_{l_1} f(\mathbf{x})) (\beta_{l_2} f(\mathbf{y})) &\left\langle \sum_{\substack{i, j_1, j_2=1 \\ j_1, j_2 \neq i}}^N \delta(\mathbf{z} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_{j_2}(t_s)) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_{j_1}(t_p)) \right\rangle. \end{aligned} \quad (8)$$

При преобразовании первого слагаемого в правой части (7) предполагалось наличие симметрии инверсии у решетки узлов, в этом случае  $\sum_{i=1}^q a_i^\alpha a_i^\beta \beta_i = 0$ . Ввиду того что время релаксации решетки, определяемое временем жизни фононов, как правило, значительно меньше  $\tau_0$  — среднего времени между последовательными скачками, времена  $t < t_1 < \dots < t_m < t + \Delta t$  можно рассматривать как независимые. Тогда вероятность  $P_m(t_1 \dots t_m)$  равна произведению вероятностей отдельных скачков

$$P_m(t_1 \dots t_m) = \prod_{i=1}^{m-1} P_1(t_{i+1} - t_i), \quad P_1 = \frac{1}{\tau_0} e^{-t/\tau_0}. \quad (9)$$

Можно показать, что, если используется приближение (5), для величины  $\tau_0$  следует брать ее значение при нулевой концентрации примесей, при выполнении условия  $\sum_{i=1}^q a_i W_i^0 = 0$ .

Для микроскопического коррелятора в правой части (7) используем следующее приближение:

$$\begin{aligned} \left\langle \sum_{\substack{i, j=1 \\ j \neq i}}^N \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_i(t)) \delta(\mathbf{x} - \mathbf{r}_j(t_p) + \mathbf{r}_i(t_p)) \right\rangle &\simeq \\ &\simeq \langle n(\mathbf{y}, t) \rangle \langle n(\mathbf{x} + \mathbf{y}, t) \rangle g_2(\mathbf{x}) \simeq c(\mathbf{y}) c(\mathbf{x} + \mathbf{y}) g_2(\mathbf{x}), \end{aligned} \quad (10)$$

где  $g_2(\mathbf{x}) = \exp(-U_2(\mathbf{x})/k_B T)$  — парная корреляционная функция, характеризующая вероятность расположения двух взаимодействующих частиц на расстоянии  $x$  в равновесном ансамбле. Приближение (10) следует из физического смысла коррелятора. Последний описывает процесс, при котором в точке  $\mathbf{y}$  в момент времени  $t$  расположена некоторая частица, а в момент времени  $t_p$  на расстоянии  $\mathbf{x}$  от этой частицы находится другая частица. Замечая, что  $D(t_p - t) \ll R_0^2$ , учитывая определение  $n(\mathbf{r}, t)$  и предполагая локальное равновесие ансамбля частиц в объеме  $\sim r_0^3$  ( $r_0$  — характерный радиус действия потенциала  $U_2(\mathbf{r})$ ), приходим к приближению (10). Более детальное рассмотрение коррелятора приводит в конечном счете к тем же результатам.

Обратимся к соотношению (8). Для среднего в первом слагаемом правой части (8) имеем  $\left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{y} - \mathbf{r}_i(t)) \right\rangle = \langle n(\mathbf{y}, t) \rangle$ . Рассмотрение коррелятора во втором слагаемом проведем для случая невысокой концентрации примеси (в линейном приближении по малому параметру  $cr_0^3$ ). Тогда в сумме по  $i, j_1, j_2$ , входящей в коррелятор, следует оставить только слагаемые, для которых  $j_2 = j_1 \neq i$ , так как другие члены дают вклад более высокого

порядка по параметру малости. Для рассматриваемого коррелятора используем приближение

$$\left\langle \sum_{\substack{i, j=1 \\ i \neq j}}^N \delta(z - r_i(t)) \delta(x - r_j(t_p) + r_i(t_p)) \delta(y - r_j(t_s) + r_i(t_s)) \right\rangle =$$

$$= \langle n(z, t) \rangle \langle n(x+z, t) \rangle \left\{ g_2(x) \int dr G_s(r, t_p - t_s) G_s(-x+y+r, t_p - t_s) g_2(y) \right\} = u(x, y, z), \quad (11)$$

которое вытекает из физического смысла последнего. Действительно, он описывает следующий процесс: некоторая частица в момент времени  $t$  расположена в точке  $z$ , а в моменты времени  $t_p$  и  $t_s$  другая частица находится на расстояниях  $x$  и  $y$  от первой. Множители, стоящие перед фигурными скобками в (11), определяют плотность частиц в точках  $z$  и  $z+x$ . В рассматриваемом случае можно использовать приближение  $\langle n(x+z, t_p) \rangle \simeq \langle n(x+z, t) \rangle$ , так как основной интерес представляют масштабы  $\sim R_0$ , для которых  $D(t_p - t) \ll R_0^2$ . Выражение в фигурных скобках представляет собой полную вероятность того, что расстояние между частицами в момент времени  $t_p$  равно  $x$ , а в момент  $t_s$  —  $y$  при условии взаимно независимой диффузии частиц. Последняя характеризуется функцией  $G_s(r, t)$  — собственной частью функции ван Хова [11, 12], которая определяет вероятность перемещения частицы на вектор  $r$  за время  $t$ . Соотношение (11) записано для случая  $t_s > t_p$ , если  $t_s < t_p$  величины  $t_p, t_s; x, y$  следует поменять местами. Взаимодействие частиц учитывается введением функций  $g_2(x)$  и  $g_2(y)$  в начальной и конечной точках траектории. Для  $G_s(r, t)$  следует использовать соответствующее выражение для случая «свободной» диффузии, так как поправки на взаимодействие, зависящие от концентрации примеси, приведут к появлению в (11) членов более высокого порядка малости по параметру  $cr_0^3$ . Поскольку  $|t_p - t_s| \sim \Delta t \gg \tau_0$ , можно использовать гауссовское приближение для  $G_s(r, t)$  [12]. В этом случае пространственный Фурье-образ функции имеет особенно простой вид

$$F_s(k, t) = \int \exp(ikr) G_s(r, t) dr = \exp(k_\alpha D_{\alpha\beta} k_\beta t),$$

где  $D_{\alpha\beta}$  — тензор диффузии.

Интегрирование по переменным  $x, y, z$  удобно провести во втором слагаемом (8), переходя к Фурье-образам функций. Учитывая (11), а также выражение для  $F_s(k, t)$ , получим

$$\int dx dy dz (\beta_1 f(x)) (\beta_2 f(y)) e^{ikz} u(x, y, z) = (2\pi)^{-6} \int dk_1 dk_2 \langle \bar{n}(k - k_1, t) \rangle \times \langle \bar{n}(k_1, t) \rangle (\beta_1 \varphi(k_1 - k_2)) (\beta_2 \varphi(k_2)) F_s^2(k_2, t_s - t_p), \quad (12)$$

где  $\varphi(k)$  — Фурье-образ произведения  $g_2(x) f(x)$ . Простая временная зависимость  $F_s(k, t)$  позволяет провести в (8) интегрирование по  $dt_1 dt_2 \dots dt_m$ , а затем и суммирование по индексам  $p, s, m$ . Учитывая, что  $\Delta t \gg \tau_0$ , и предполагая  $R_0 \gg r_0$ , получим

$$\frac{1}{\Delta t} \left\langle \sum_{i=1}^N e^{ikr_i} \overline{\Delta r_i^\alpha \Delta r_i^\beta} \right\rangle = 2D_{\alpha\beta}^0 \langle \bar{n}(k, t) \rangle + (2\pi)^{-6} \mu_{\alpha\delta}^0 \mu_{\beta\gamma}^0 \times \int dk_1 dk_2 \varphi_\delta(k_1 - k_2) \varphi_\gamma(k_2) \frac{\langle \bar{n}(k - k_1, t) \rangle \langle \bar{n}(k_2, t) \rangle}{k_2^\alpha D_{\alpha\delta}^0 k_2^\beta}. \quad (13)$$

Здесь по повторяющимся индексам, как и выше, проводится суммирование;  $\mu_{\alpha\delta}^0, D_{\alpha\delta}^0$  — тензоры подвижности и диффузии при нулевой концентрации. Можно показать, используя принцип детального равновесия, что для них справедливы соотношения

$$\mu_{\alpha\delta}^0 = \sum_{l=1}^q \frac{1}{\tau_{0l}} a_{l\beta\gamma}^{\alpha\delta} = \frac{D_{\alpha\delta}^0}{k_B T}. \quad (14)$$

Совершенно аналогично проводится вычисление выражения в правой части (7) (условие  $R_0 \gg r_0$  при этом не используется).

Подставляя (5)—(13) в уравнение (4) и проводя обратное Фурье-преобразование этого уравнения, получим, учитывая, что  $k \leq R_0^{-1}$ ,  $D\Delta t \ll R_0^2$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{R}, t) = D_{\alpha\beta}^0 \frac{\partial}{\partial R_\alpha} \int d\mathbf{R}' c(\mathbf{R}', t) c(\mathbf{R}, t) \frac{\partial}{\partial R_\beta} e^{-U_2(\mathbf{R}'-\mathbf{R})/k_B T} + \frac{\partial^2}{\partial R_\alpha \partial R_\beta} c(\mathbf{R}, t) \times \\ \times \left[ D_{\alpha\beta}^0 + \frac{D_{\alpha\delta}^0 D_{\beta\gamma}^0}{2(k_B T)^2} \right] \frac{1}{(2\pi)^3} \int dk_2 \varphi_\delta(k_2) \varphi_\gamma(-k_2) \frac{1}{k_2^\epsilon D_{\epsilon\zeta}^0 k_2^\zeta}. \end{aligned} \quad (15)$$

При выводе (15) было учтено, что  $\varphi(\mathbf{k}_2 - \mathbf{k}_1) \approx \varphi(\mathbf{k}_2)$ , если  $k_1 \leq R_0^{-1}$ , поскольку радиус действия силы удовлетворяет условию  $r_0 \ll R_0$ . Особенно простое уравнение получается при  $D_{\alpha\beta}^0 = D_0 \delta_{\alpha\beta}$ . Запишем его в виде, проясняющем физический смысл слагаемых

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} c(\mathbf{R}, t) = -\nabla_{\mu 0} c(\mathbf{R}, t) \left\{ \int d\mathbf{R}' f(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) g_2(\mathbf{R}' - \mathbf{R}) c(\mathbf{R}, t) \right\} + \\ + \nabla^2 D_1(c) c(\mathbf{R}, t), \end{aligned} \quad (16)$$

где  $D_1(c)$  — одночастичный коэффициент диффузии, зависящий от концентрации примесей. Для радиально-симметричной силы (когда  $f(\mathbf{r}) = f(r)\psi(r)$ ) имеем

$$D_1(c) = D_0(1 + ac) = D_0 \left( 1 + \frac{1}{12\pi^2} \frac{1}{(k_B T)^2} \int_0^\infty \varphi^2(k) dk \right), \quad (17)$$

где

$$\varphi(k) = \frac{4\pi}{k} \int_0^\infty \left( \cos(kr) - \frac{\sin(kr)}{kr} \right) \psi(r) g_2(r) r dr.$$

Следует отметить, что концентрационная зависимость одночастичного коэффициента диффузии имеет чисто флуктуационное происхождение. Вследствие флуктуаций локальной концентрации примесей на частицу действует случайная сила, под действием которой она совершает дрейф в течение рассасывания флуктуации. Этот процесс по существу описывается соотношениями (11)—(13). Вклад случайного дрейфа в одночастичный коэффициент диффузии зависит от концентрации частиц, интенсивности взаимодействия, подвижности и определяется (17).

Первый член в правой части (16) описывает «регулярный» дрейф частиц во внутреннем поле. Действительно, он имеет вид  $\nabla_{\mu 0} c \mathbf{F}_{\text{вф}}$ , где  $\mathbf{F}_{\text{вф}}$  — средняя сила, действующая на частицу со стороны внутреннего самосогласованного поля, возникающего в системе взаимодействующих частиц.  $\mathbf{F}_{\text{вф}}$  описывается выражением в фигурных скобках (16).

Как отмечалось выше, при вычислении первого члена в (16) не использовалось приближение  $R_0 \gg r_0$ . Если воспользоваться им, то уравнение (16) можно привести к виду (1) с термодинамическим коэффициентом диффузии

$$\begin{aligned} \partial c / \partial t = \nabla D(c) \nabla c, \quad D = D_0(1 + (2a + b))c, \\ b = \frac{3}{k_B T} \frac{\partial \varphi(k)}{\partial k} \Big|_{k=0} = \frac{4\pi}{(k_B T)^2} \int_0^\infty \psi(r) g_2(r) r^3 dr, \end{aligned} \quad (18)$$

здесь  $a$  и  $\varphi(k)$  определены соотношением (17). При выводе (18) проводилось разложение  $c(\mathbf{R}', t)$  в точке  $\mathbf{R}$ , в котором были оставлены два первых члена и использовалась формула (17) для  $D(c)$ .

Проиллюстрируем применение (17) для описания диффузии заряженных примесей в полупроводнике, различиваясь пространственно-однородным случаем. Вопрос о потенциале взаимодействия примесей требует специального рассмотрения, однако анализ, проведенный в рамках приближения случайных фаз для диэлектрической проницаемости системы свободных носителей заряда [13], показал, что в области температур и концентраций примеси, представляющих практический интерес, при вычислении  $D_1(c)$  можно использовать экранированный кулоновский потенциал  $U_2(r) = (Q_1 Q_2 / \epsilon r) \exp(-r/r_0)$ , где  $Q_1, Q_2$  — заряды атомов примесей,  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость кристалла,  $r_0$  — радиус экранирования. Если парную корреляционную функцию аппроксимировать ступенькой

$$g_2(r) = \begin{cases} 1, & r \geq r_c, \\ 0, & r < r_c, \end{cases}$$

где  $r_c = Q_1 Q_2 / \epsilon k_B T$ , можно получить явное выражение для  $D_1(c)$  в случае легирования примесью одного типа (например, донорного)

$$D_1(c) = D_0 \left( 1 + \frac{2\pi}{9} \frac{Q^4}{(\epsilon k_B T)^2} \left( r_c + \frac{3}{2} r_0 \right) e^{-2r_c/r_0} \right). \quad (19)$$

Численные расчеты показывают, что такая аппроксимация приводит к ошибкам в коэффициенте  $a$  порядка нескольких процентов. Величина  $r_0$  в общем случае — сложная функция концентрации и температуры [14], но для невырожденных полупроводников  $r_0 = (\epsilon k_B T / 4\pi e^2 n)^{1/2}$ ,  $e$  — заряд электрона,  $n$  — концентрация свободных носителей заряда [14]. В том случае, когда можно пренебречь концентрацией собственных носителей, т. е. положить  $n = c$ , имеем

$$D_1 = D_0 \left( 1 + \frac{1}{18} \gamma \left( \gamma + \frac{3}{2} \right) e^{-2\gamma} \right), \quad \gamma = (4\pi c r_0^3)^{1/2}. \quad (20)$$

Зависимость коэффициента диффузии от параметра  $\gamma$  такова, что максимальное значение поправки к  $D_0$  не превосходит 5%. Особый интерес представляет случай компенсированных полупроводников, когда разность концентраций донорной и акцепторной примесей мала. Радиус экранирования в этом случае может быть достаточно большим. Последнее приводит к резкому увеличению коэффициента диффузии частиц, не связанных в донорно-акцепторные пары. Нами была рассмотрена модель, в которой акцепторные примеси имеют пренебрежимо малое по сравнению с донорными значение  $D_0$ . Вычислялся коэффициент диффузии доноров, не связанных в пары; при этом учитывалось влияние свободных доноров, акцепторов и донорно-акцепторных пар. Приведем окончательное выражение, оставляя в нем члены, дающие наибольший вклад в величину  $D_1(c)$

$$D_1 = D_0 \left( 1 + \frac{\pi^{1/2} r_0^{3/2}}{2n^{1/2}} (c_d - c_a) \right), \quad n = ((c_a - c_d)^2 + 4c_i^2)^{1/2}, \quad (21)$$

здесь  $c_a, c_d, c_\mu$  — соответственно концентрация доноров, акцепторов и донорно-акцепторных пар (последняя определялась из условия термодинамического равновесия);  $c_i$  — константа, равная концентрации собственных носителей заряда. Как следует из (21), по мере уменьшения разности концентраций  $c_a - c_d$  вплоть до значения  $c_i$  (которое может быть очень малым) коэффициент диффузии не связанных в пары доноров резко возрастает. Соотношение (21) при этом переходит в

$$\frac{D_1}{D_0} = \frac{1}{\sqrt{2}} \left( 1 + \sqrt{1 + \frac{2\pi^{1/2} r_0^{3/2}}{n^{1/2}} (c_d - c_\mu)} \right). \quad (22)$$

При получении (22) учитывалось отличие коэффициента диффузии свободных доноров от значения  $D_0$  при вычислении соответствующих корреля-

ционных функций. В линейном приближении по  $r_0^2/n^{-1/2}(c_d - c_p)$  (22), как несложно видеть, переходит в (21).

На основе микроскопического подхода в работе получено уравнение, описывающее диффузию взаимодействующих точечных дефектов в твердом теле. В отличие от обычного диффузионного уравнения для невзаимодействующих частиц  $c = D \nabla^2 c$  правая часть уравнений (15) или (16) содержит член, соответствующий дрейфу в самосогласованном поле (вклад этого члена по отношению к обычному диффузионному  $D \nabla^2 c$  определяется параметром  $(f_0 r_0 / k_B T)(c r_0^3)$ ), а также член, учитывающий изменение одночастичного коэффициента диффузии за счет флуктуаций (относительный вклад его определяется параметром  $(f_0 r_0 / k_B T)^2 (c r_0^3)$ ). Здесь  $f_0, r_0$  — характерные величина и радиус действия силы между частицами. Традиционную форму (соотношение (1)) уравнение приобретает в случае  $r_0 \ll R_0$ , где  $R_0$  — характерный масштаб функции  $c(\mathbf{R}, t)$ .

Заметим, что в слагаемое, описывающее регулярный дрейф частиц, входит парная корреляционная функция  $g_2(\mathbf{r})$ , которая отсутствует при феноменологическом описании этого эффекта [15]. Учет последней необходим, так как в приближении  $g_2(\mathbf{r}) = 1$  это слагаемое будет расходящимся для всех потенциалов  $U_2(r)$ , возрастающих при  $r \rightarrow 0$  быстрее, чем  $r^{-1}$ .

В случае притяжения между частицами ( $b > 0, \psi > 0$ ) соотношения (17), (18) позволяют оценить условие перехода от процесса диффузии в системе взаимодействующих частиц, когда  $D(c) > 0$ , к процессу кластеризации  $D(c) < 0$ . Оно записывается в виде  $c = (b - 2a)^{-1}$  и определяет в зависимости от постановки вопроса пороговую концентрацию или температуру кластеризации. Если пренебречь концентрационной зависимостью одночастичного коэффициента диффузии (т. е. не учитывать влияние флуктуаций), следует положить  $a = 0$ , тогда рассматриваемое условие примет вид  $c = b^{-1}$ . Следовательно, учет концентрационной зависимости  $D_1(c)$  приводит к повышению пороговой концентрации (понижению пороговой температуры) начала кластеризации.

Интересно сравнить результаты, получаемые на основе микроскопического подхода с соответствующими формулами, следующими из неравновесной термодинамики. В рамках последней имеем [6]

$$\frac{\partial c(\mathbf{R}, t)}{\partial t} = \nabla \mathcal{L} \nabla \frac{\mu(\mathbf{R})}{k_B T}, \quad (23)$$

где  $\mu(\mathbf{R}) = \mu(c(\mathbf{R}))$  — локальный химический потенциал;  $\mathcal{L}$  — кинетический коэффициент, связывающий поток частиц с термодинамической «силой»  $\nabla \mu / k_B T$ . При малых концентрациях  $\mathcal{L} \approx D_0 c$ . Согласно общим соотношениям термодинамики,  $\mu(\mathbf{R}) = (\partial F(\mathbf{R}) / \partial c(\mathbf{R}))_T$ , где  $F(\mathbf{R})$  — плотность свободной энергии,  $F(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) - TS(\mathbf{R})$  ( $E(\mathbf{R}), S(\mathbf{R})$  — плотности энергии и энтропии соответственно).  $F(\mathbf{R})$  можно вычислить аналогично тому, как это сделано в [16]. Для  $S(\mathbf{R})$  используем приближение разбавленных растворов  $S(\mathbf{R}) \approx -k_B c(\mathbf{R}) \ln(c(\mathbf{R})/N_0)$ , где  $N_0$  — количество узлов в единице объема, которые для простоты считаем эквивалентными. В приближении парных взаимодействий для средней плотности энергии ансамбля примесных частиц имеем

$$E(\mathbf{R}) = \Omega_R^{-1} \int d\mathbf{r} \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \left\{ U_1(\mathbf{r}_i) + \sum_{\substack{j=1 \\ j>i}}^N U_2(\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i) \right\} \right\rangle.$$

Опуская для простоты одночастичный вклад  $U_1(\mathbf{r}_i)$ , преобразуем это выражение к виду

$$E(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{x} c(\mathbf{x}) g_2(\mathbf{R} - \mathbf{x}) U_2(\mathbf{R} - \mathbf{x}), \quad (24)$$

откуда для химического потенциала имеем

$$\mu(\mathbf{R}) = \int d\mathbf{x} c(\mathbf{x}) g_2(\mathbf{R} - \mathbf{x}) U_2(\mathbf{R} - \mathbf{x}) + k_B T \left( 1 + \ln \frac{c(\mathbf{R})}{N_0} \right). \quad (25)$$



Подставляя  $\mu(\mathbf{R})$  в уравнение (23), окончательно получаем

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\frac{D_0}{k_B T} \nabla c(\mathbf{R}) \int dx c(\mathbf{x}) \nabla \{g_2(\mathbf{R} - \mathbf{x}) U_2(\mathbf{R} - \mathbf{x})\} + D_0 \nabla^2 c(\mathbf{R}). \quad (26)$$

Сравнивая выражения (16) и (26), находим, что при термодинамическом подходе, во-первых, не учитывается влияние флуктуаций ( $D_1 = D_0$  для одночастичного коэффициента диффузии); во-вторых, выражение для величины средней силы, вызывающей дрейф частиц, отличается от микроскопического. В микроскопическом подходе средняя сила получается прямым усреднением силы, действующей на частицу, тогда как в уравнении (26) средняя сила равна градиенту среднего потенциала частицы в точке  $\mathbf{R}$ . В приближении  $g_2(\mathbf{r}) = 1$  эти выражения совпадают. Следует подчеркнуть, что микроскопический и термодинамический подходы согласуются, если использовать полное выражение для химического потенциала (25); при переходе к локальному химическому потенциалу в строгом смысле слова, т. е. при замене  $c(\mathbf{x})$  в (25) на  $c(\mathbf{R})$ , согласие утрачивается.

В заключение отметим, что, хотя при выводе уравнений (15)–(18) предполагалась зависимость потенциала взаимодействия  $U_2(\mathbf{r}_{12})$  лишь от разности  $\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$ , результаты несложно обобщить на случай, когда потенциал зависит также и от средней концентрации  $c(\mathbf{R})$ . При  $R_0 \gg r_0$  соотношения (15)–(18) не изменяются, но величины  $a$  и  $b$  в (17)–(18) становятся функциями координат  $a = a(c(\mathbf{R}))$ ,  $b = b(c(\mathbf{R}))$ , а выражение  $2a - b$  в (18) заменяется на  $2a - b + c(\partial a / \partial c)$ .

#### Список литературы

- [1] Атомная диффузия в полупроводниках / Под ред. Д. Шоу. М.: Мир, 1975. 684 с.
- [2] Малкович Р. Ш. // ФТП. 1986. Т. 20. № 8. С. 1501–1504.
- [3] Gáiseanu F. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. P. 2287–2289.
- [4] Kim C., Zhu Z.-Y., Kang R.-I., Shono K. // J. Electrochem. Soc. 1984. V. 131. N 12. P. 2962–2964.
- [5] Айрапетян А. М., Айрапетян М. М. // ФММ. 1986. Т. 61. № 5. С. 845–849.
- [6] Зубарев Д. Н. Неравновесная статистическая термодинамика. М.: Наука, 1971. 416 с.
- [7] Смирнов Л. И., Гольцов В. А., Лобанов Б. А., Рузин Э. В. // ФММ. 1985. Т. 60. № 4. С. 770–775.
- [8] Смирнов А. А. Теория диффузии в сплавах внедрения. Киев: Наукова думка, 1982. 162 с.
- [9] Василевский М. И., Муравьев В. А., Пантелеев В. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2589–2594.
- [10] Василевский М. И., Пантелеев В. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 1. С. 60–64.
- [11] Van Hove L. // Phys. Rev. 1954. V. 95. N 1. P. 249–258.
- [12] Марч Н., Тоси М. Движение атомов жидкости. М.: Metallургия, 1980. 370 с.
- [13] Крефт В. Д., Кремп Д., Эбелинг В., Рёпке Г. Квантовая статистика систем заряженных частиц. М.: Мир, 1988. 405 с.
- [14] Аскеров Б. М. Элементарные явления переноса в полупроводниках. М.: Наука, 1985. 318 с.
- [15] Kumar D. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 8. P. 5048–5057.
- [16] Любов Б. Я. Диффузионные процессы в неоднородных твердых средах. М.: Мир, 1981. 291 с.

Всесоюзный институт источников тока  
Москва

Поступило в Редакцию  
10 мая 1989 г.