

УДК 539.219.3

©1995

КВАНТОВАЯ ДИФФУЗИЯ ЛЕГКОЙ ЧАСТИЦЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА

А.И.Морозов, А.С.Сигов

Московский институт радиотехники, электроники и автоматики
(Поступила в Редакцию 28 июня 1994 г.)

Исследована температурная зависимость коэффициента квантовой диффузии на поверхности кристалла. Изучено взаимодействие квантового дефекта с поверхностными фоновыми и электронными состояниями. Рассмотрено взаимодействие дефектов на поверхности металла через фриделевские осцилляции электронной плотности, а также возможность возникновения на поверхности кристалла связанных состояний дефектов, приводящего к кардинальному изменению микроскопического коэффициента диффузии.

После пионерской работы Андреева и Лифшица [1] квантовая диффузия легких примесей (изотопов водорода и гелия) в кристаллической матрице стала предметом интенсивного исследования. Вначале основное внимание уделялось квантовым примесям в кристаллах гелия (см., например, обзор [2]), где главную роль играет взаимодействие квантового дефекта (дефектона) с фононами. В дальнейшем были изучены закономерности квантовой диффузии в металлах и полуметаллах [3,4], а также было найдено, что наблюдению квантовой диффузии в области низких температур препятствует неизбежная кластеризация квантовых дефектов или их захват тяжелыми неподвижными примесями [5,6].

Вместе с тем специфика квантовой диффузии на поверхности кристаллов не обсуждалась. Особенности «поверхностной» диффузии легких примесей обусловлены рядом факторов.

Во-первых, существование поверхностных фоновых мод и поверхностных электронных состояний, взаимодействие с которыми, как будет показано далее, приводит к затуханию дефектонов, сравнимому, а в ряде случаев и превосходящему затухание, обусловленное объемными состояниями.

Во-вторых, поверхность по отношению к кристаллу является плоским дефектом, что приводит к несохранению составляющей импульса, перпендикулярной к поверхности, в процессах взаимодействия дефектона с объемными фоновыми модами и электронными состояниями. Это в свою очередь проявляется в специфических (по сравнению с полученными для диффузии в объеме кристалла) температурных зависимостях электронного вклада в затухание дефектонов. Причем вид температурных зависимостей определяется формой поверхности Ферми.

И в третьих, взаимодействие дефектов на поверхности кристалла (в отличие от такового в объеме) не обязательно приводит к их кластеризации. Для определенных срезов взаимодействие дефектов может быть чисто отталкивательным. Это делает возможным наблюдение квантовой диффузии на поверхности кристалла вплоть до самых низких температур.

Исследованию этих вопросов и посвящена данная работа.

1. Взаимодействие дефектона с фононами

Рассмотрим взаимодействие дефектона с атомами кристаллической решетки. Пусть $W(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ — потенциальная энергия этого взаимодействия, \mathbf{r} — координата дефектона, $\{\mathbf{R}\}$ — совокупность \mathbf{R}_m , R_m — координаты N атомов, образующих кристалл. Для простоты ограничимся случаем, когда элементарная ячейка содержит один атом, однако приведенные формулы легко обобщаются на случай многоатомного базиса.

Поскольку параллельный сдвиг и дефектона, и всех атомов кристалла не приводит к изменению потенциальной энергии их взаимодействия, то

$$\frac{\partial W}{\partial r^j} + \sum_m \frac{\partial W}{\partial R_m^j} = 0, \quad (1)$$

где индекс $j = 1, 2, 3$ пробегает компоненты радиус-вектора.

Разложим $W(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ по степеням смещений атомов кристалла из положений равновесия $\mathbf{R}_m^{(0)}$. В нулевом приближении гамильтониан дефектонов имеет вид

$$\hat{H}_d^{(0)} = \frac{\hat{\mathbf{p}}_d^2}{2M_d} + W(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}^{(0)}\}), \quad (2)$$

где $\hat{\mathbf{p}}_d$ — импульс дефектона, а M_d — его масса.

Периодически расположенные атомы кристалла образуют на гладкой поверхности двумерный периодический набор минимумов энергии для квантового дефекта. Эти минимумы достаточно глубоки, им отвечает несколько (или по крайней мере один) уровней энергии дефектона. Вследствие квантового туннелирования между эквивалентными минимумами каждый из уровней расплывается в узкую дефектонную зону. В дальнейшем мы ограничимся областью низких температур T ($T \ll \theta$, где θ — температура Дебая), когда можно для простоты рассматривать только одну дефектонную зону, порожденную наинизшим по энергии локальным уровнем. В этой области температур движение дефектонов носит зонный характер, т.е. длина свободного пробега дефектона намного превосходит межатомное расстояние d . Поэтому дефектон-фононное взаимодействие можно рассматривать по теории возмущений.

Гамильтониан $\hat{H}_d^{(0)}$ диагонализуется в представлении блоховских функций

$$\hat{H}_d^{(0)} = \sum_{\mathbf{x}} \varphi(\mathbf{x}) \hat{b}^+(\mathbf{x}) \hat{b}(\mathbf{x}), \quad (3)$$

где $\varphi(\boldsymbol{\kappa})$ — закон дисперсии дефектонов, $\boldsymbol{\kappa}$ — двумерный волновой вектор, параллельный поверхности кристалла, \hat{b}^+ , \hat{b} — операторы рождения и уничтожения дефектонов. Поскольку глубина минимумов энергии для дефектона на поверхности кристалла меньше, чем в объеме, ширина его поверхностной зоны ε_0 превосходит свое объемное значение $\tilde{\varepsilon}_0$.

При разложении $W(\mathbf{r}, \{\mathbf{R}\})$ в ряд по атомным смещениям u_m можно ограничиться линейным (однофононные процессы) и квадратичным по u_m слагаемыми. В рассматриваемой области температур возбуждены только длинноволновые акустические колебания как объемные, так и поверхностные (волны Рэлея).

Выразим смещение m -го атома через нормальные координаты q_s ,

$$u_m^j = M_0^{-1/2} \sum_s e_{m,s}^j q_s, \quad (4)$$

где M_0 — масса атома матрицы, а суммирование происходит по всем нормальным модам. Векторы поляризации удовлетворяют следующим условиям нормировки [7]:

$$\begin{aligned} \sum_{j,m} e_{m,s}^{*j} e_{m,s'}^j &= \delta_{s,s'}, \\ \sum_s e_{m,s}^{*j} e_{m',s}^{j'} &= \delta_{m,m'} \delta_{j,j'}, \end{aligned} \quad (5)$$

$\delta_{i,k}$ — символ Кронекера.

Пусть $\mathbf{R}_m \equiv (\boldsymbol{\rho}_m, z_m)$, где $\boldsymbol{\rho}_m$ — радиус-вектор, параллельный поверхности, а z_m — координата, перпендикулярная ей. Начало координат расположим на поверхности кристалла. Тогда

$$e_{m,s}^j = e_{\nu}^j(\boldsymbol{\kappa}, z_m) \exp(i\boldsymbol{\kappa}\boldsymbol{\rho}_m), \quad (6)$$

где $\boldsymbol{\kappa}$ — волновой вектор, а ν — номер ветви, отвечающий данному собственному значению s ($s = (\nu, \boldsymbol{\kappa})$).

Поскольку в объемном колебании участвуют все атомы кристалла, то для него, согласно (5), имеем

$$e_{m,s} \sim N^{-1/2}. \quad (7)$$

Амплитуда поверхностной упругой волны экспоненциально спадает вглубь кристалла на характерном масштабе $z_0 \sim \boldsymbol{\kappa}^{-1}$, где $\boldsymbol{\kappa}$ — ее волновой вектор, параллельный поверхности [8,9]. Поэтому характерные значения $e_{m,s}$ для атомов, лежащих вблизи поверхности, по порядку величины равны

$$e_{m,s} \sim N^{-1/3} (\boldsymbol{\kappa}/\boldsymbol{\kappa}_B)^{1/2}, \quad (8)$$

где $\boldsymbol{\kappa}_B$ — значение волнового вектора на границе зоны Бриллюэна. Мы предполагаем, что кристалл имеет форму куба.

Перейдем теперь к рассмотрению дефектон-фононного взаимодействия. Гамильтониан однофононных процессов с участием поверхностных фононов имеет вид

$$\hat{H}_{d,ph}^{(0)} = \sum_{\boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\kappa}', \nu} \Gamma_{\nu, \boldsymbol{\kappa}, \boldsymbol{\kappa}'}^{(1)} \hat{b}^+(\boldsymbol{\kappa}') \hat{b}(\boldsymbol{\kappa}) [\hat{a}_{\nu}(\boldsymbol{\kappa}' - \boldsymbol{\kappa}) + \hat{a}_{\nu}^+(\boldsymbol{\kappa} - \boldsymbol{\kappa}')], \quad (9)$$

где $\hat{a}_\nu^+(\mathbf{x})$, $\hat{a}_\nu(\mathbf{x})$ — операторы рождения и уничтожения фононов ν -й ветви, а соответствующий матричный элемент $\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}'}^{(1)}$ равен

$$\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}'}^{(1)} = N^{2/3} \left(\frac{\hbar}{2\omega_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x})M_0} \right)^{1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\rho \psi_{\mathbf{x}'}^*(\rho, z) \times \\ \times \sum_m \frac{\partial W(\rho, z, \{\mathbf{R}\})}{\partial R_m^j} \Big|_{\{\mathbf{R}\}=\{\mathbf{R}^{(0)}\}} e^{i(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, z_m)} \psi_{\mathbf{x}}(\rho, z) \exp[i(\mathbf{x}' - \mathbf{x})\rho_m], \quad (10)$$

где $\omega_\nu(\mathbf{x})$ — частота фононов, $\psi_{\mathbf{x}}(\rho, z)$ — пси-функция дефектона, а интегрирование по ρ происходит по двумерной элементарной ячейке.

Поскольку оператор квазиимпульса дефекта коммутирует с $\hat{H}_d^{(0)}$, то

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\rho \psi_{\mathbf{x}'}^*(\rho, z) \frac{\partial W(\rho, z, \{\mathbf{R}\})}{\partial R^j} \Big|_{\{\mathbf{R}\}=\{\mathbf{R}^{(0)}\}} \psi_{\mathbf{x}}(\rho, z) = 0, \quad (11)$$

а следовательно, в силу соотношения (1) выполняется равенство

$$\int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\rho \psi_{\mathbf{x}'}^*(\rho, z) \sum_m \frac{\partial W(\rho, z, \{\mathbf{R}\})}{\partial R_m^j} \Big|_{\{\mathbf{R}\}=\{\mathbf{R}^{(0)}\}} \psi_{\mathbf{x}}(\rho, z) = 0. \quad (12)$$

Поэтому с учетом (8) получаем

$$\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}'}^{(1)} \sim |\mathbf{x}' - \mathbf{x}|^{3/2} N^{-1/3}. \quad (13)$$

При взаимодействии с объемными фононами

$$\hat{H}_{d, \text{ph}}^{(1)} = \sum_{\mathbf{x}, \mathbf{x}', k_z, \nu} \Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}', k_z}^{(1)} \hat{b}^+(\mathbf{x}') \hat{b}(\mathbf{x}) \times \\ \times \left[\hat{a}_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, k_z) + \hat{a}_\nu^+(\mathbf{x} - \mathbf{x}', -k_z) \right],$$

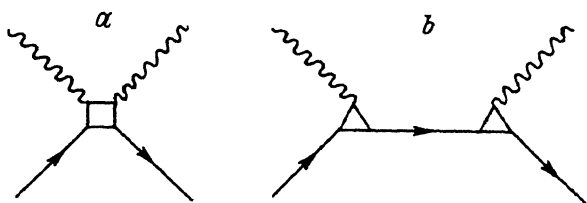
а выражение для $\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}', k_z}^{(1)}$ отличается от формулы (10) заменой $\omega_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x})$ на $\omega_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x}, k_z)$.

Если квантовый дефект взаимодействует только с верхним слоем атомов, то

$$\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}', k_z}^{(1)} \sim |\mathbf{x}' - \mathbf{x}| N^{-1/2}, \quad (15)$$

а в случае дальнедействующего взаимодействия между дефектами и атомами кристалла получаем

$$\Gamma_{\nu, \mathbf{x}, \mathbf{x}', k_z}^{(1)} \sim [(\mathbf{x}' - \mathbf{x})^2 + k_z^2]^{1/2} N^{-1/2}. \quad (16)$$



Двухфононная вершина, обусловленная $\hat{H}_{d,ph}^{(2)}$ (a) и возникающая во втором порядке по однофононному взаимодействию (b).

Сплошная линия — функция Грина дефектона, волнистая — фонона, квадрат — $\Gamma_{\nu,\nu',\mathbf{x},\mathbf{x}',\mathbf{q}}^{(2)}$, треугольник — $\Gamma_{\nu,\mathbf{x},\mathbf{x}'}^{(1)}$.

Аналогично выписывается гамильтониан $\hat{H}_{d,ph}^{(2)}$. К примеру, для взаимодействия с поверхностными модами

$$\hat{H}_{d,ph,1}^{(2)} = \sum_{\substack{\mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{q} \\ \nu, \nu'}} \Gamma_{\nu, \nu', \mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{q}}^{(2)} \hat{b}^+(\mathbf{x}') \hat{b}(\mathbf{x}) \times \\ \times \left[\hat{a}_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x} - \mathbf{q}) + \hat{a}_\nu^+(\mathbf{x} + \mathbf{q} - \mathbf{x}') \right] \left[\hat{a}_{\nu'}(\mathbf{q}) + \hat{a}_{\nu'}^+(-\mathbf{q}) \right], \quad (17)$$

а матричный элемент

$$\Gamma_{\nu, \nu', \mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{q}}^{(2)} = N^{2/3} \frac{\hbar}{2M_0[\omega_\nu(\mathbf{x}' - \mathbf{x} - \mathbf{q})\omega_{\nu'}(\mathbf{q})]^{1/2}} \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} dz \int d\rho \psi_{\mathbf{x}}^*(\rho, z) \sum_{m,n} \frac{\partial^2 W(\rho, z, \{\mathbf{R}\})}{\partial R_m^j \partial R_n^j} \Big|_{\{\mathbf{R}\}=\{\mathbf{R}^{(0)}\}} \times \\ \times e_\nu^j(\mathbf{x}' - \mathbf{x} - \mathbf{q}, z_m) e_{\nu'}^j(\mathbf{q}, z_n) \psi_{\mathbf{x}}(\rho, z) \exp[i(\mathbf{x}' - \mathbf{x} - \mathbf{q})\rho_m + i\mathbf{q}\rho_n]. \quad (18)$$

Величина

$$\Gamma_{\nu, \nu', \mathbf{x}, \mathbf{x}', \mathbf{q}}^{(2)} \sim \max[\mathbf{q}, |\mathbf{x}' - \mathbf{x}|]^3 N^{-2/3}. \quad (19)$$

В гамильтониане (17) оба возникающих фонона принадлежат к поверхностным ветвям. Наряду с этим вкладом существуют еще два слагаемых: в одном из них ($\hat{H}_{d,ph,2}^{(2)}$) оба фонона принадлежат к объемным модам, а в другом ($\hat{H}_{d,ph,3}^{(2)}$) один из фононов является поверхностным, а второй — объемным.

2. Диффузия на поверхности диэлектрика

Коэффициент диффузии D дефектона на поверхности диэлектрика определяется двухфононными процессами рассеяния. На поверхности нормального металла, как будет показано далее, основной вклад в затухание вносят столкновения с электронами проводимости. Газ дефектонов мы будем считать невырожденным, а процесс его диффузии описывать на языке кинетического уравнения.

В работе [1] для случая зонного движения дефектонов в матрице диэлектрика во втором порядке по $\hat{H}_{d,ph}^{(2)}$ (см. рисунок, а) получено выражение для транспортного времени свободного пробега дефектона $\tau_{tr,2ph}$ при $T \gg \epsilon_0$

$$\tau_{tr,2ph}^{-1} = \gamma \frac{\theta}{\hbar} \left(\frac{T}{\theta} \right)^9, \quad \gamma \sim 10^7. \quad (20)$$

Однако эффективно двухфононный процесс можно получить во втором порядке по однофононному взаимодействию как последовательное испускание, а затем поглощение фонона (или наоборот) с виртуальным промежуточным состоянием для дефектона¹ (см. рисунок, б).

В результате находим

$$\tau_{tr,2ph}^{-1} = \gamma \frac{\theta}{\hbar} \left(\frac{T}{\theta} \right)^9 \left[1 + \frac{\tilde{\epsilon}_0^2 E^2}{\theta^4} \right], \quad (21)$$

где E — деформационный потенциал, т.е. энергия атомного масштаба. При $\tilde{\epsilon}_0 \sim 1$ К второе слагаемое в правой части (21) имеет тот же порядок величины, что и первое. Зонное движение реализуется при $\tau^{-1} \ll \tilde{\epsilon}_0$ (τ — время свободного пробега дефектона).

Рассмотрим как видоизменяется $\tau_{tr,2ph}$ для процессов на поверхности кристалла. Расчет вклада объемных фононов полностью аналогичен таковому в толще кристалла и описывается формулой (21) с заменой $\tilde{\epsilon}_0$ на ϵ_0 . При вычислении вкладов $\hat{H}_{d,ph,1}^{(2)}$ и $\hat{H}_{d,ph,3}^{(2)}$ оказывается, что дополнительная зависимость от переданного импульса в векторах поляризации для поверхностных мод (8) компенсируется более слабой зависимостью от него фазового объема поверхностных фононов (qdq вместо $q^2 dq$ в случае объемных фононов). Поэтому все $\hat{H}_{d,ph,i}^{(2)}$ ($i = 1, 2, 3$) вносят одинаковый по порядку величины вклад в τ_{tr}^{-1} и имеют аналогичную температурную зависимость (21). При этом мы предполагаем, что температура Дебая для поверхностных акустических мод того же порядка, что и для объемных.

Для температур $T \ll \epsilon_0$, когда характерный волновой вектор дефектов $\kappa_0 \sim \kappa_B (T/\epsilon_0)^{1/2}$, величина $\tau_{tr,2ph}$ равна

$$\tau_{tr,2ph}^{-1} = \gamma \frac{\epsilon_0}{\hbar} \left(\frac{T}{\theta} \right)^8 \left[1 + \frac{\epsilon_0^2 E^2}{\theta^4} \right]. \quad (22)$$

Коэффициент диффузии можно оценить как

$$D = \langle v^2 \rangle \tau_{tr} / 3, \quad (23)$$

где $\langle v^2 \rangle$ — среднеквадратичная скорость дефектонов, которая при $T \gg \epsilon_0$ порядка $\epsilon_0^2 d^2 / \hbar^2$, а при $T \ll \epsilon_0$ порядка $\langle v^2 \rangle \sim T \epsilon_0 d^2 / \hbar^2$.

Поэтому при $T \gg \epsilon_0$ D ведет себя как $D \sim T^{-9}$, а при $T \ll \epsilon_0$ — как $D \sim T^{-7}$. Для случая диффузии в объеме диэлектрика эти зависимости получены в работе [1].

¹ На этот факт наше внимание обратил В.С.Лутовинов.

Проведенное выше рассмотрение основывалось на учете только нормальных по \mathbf{x} процессов дефектон-фононного взаимодействия. На самом деле в случае, когда волновой вектор \mathbf{x} дефектона находится от границы двумерной зоны Бриллюэна на расстоянии порядка волнового вектора теплового фонона $\tilde{\mathbf{x}}$ ($\tilde{\mathbf{x}} \sim (T/\theta)\mathbf{x}_B$), возможен процесс переброса. Но чтобы волновой вектор дефектона попал в область, где разрешены такие процессы, дефектон с произвольным значением \mathbf{x} должен принять участие в большом числе нормальных процессов взаимодействия. Происходит диффузия волнового вектора дефектона в обратном пространстве. Характерное время между процессами переброса τ_U оказывается равным

$$\tau_U^{-1} \sim (\mathbf{x}/\mathbf{x}_B)^2 \tau_N^{-1} \sim \tau_{N,\text{tr}}^{-1}, \quad (24)$$

где τ_N — характерное время между нормальными процессами. Таким образом, приведенные выше оценки остаются в силе.

3. Взаимодействие дефектона с электронами

В случае диффузии легкой примеси в объеме или на поверхности нормального металла основной вклад в ее затухание вносят процессы столкновения дефектона с электронами.

Гамильтониан электрон-дефектонного взаимодействия в случае объемных электронных состояний имеет вид

$$\begin{aligned} \hat{H}_{d,e} = & \sum_{\substack{\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3 \\ k_z, k'_z, \sigma}} M(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, k_z, k'_z) \hat{b}^+(\mathbf{x}_1) \hat{b}(\mathbf{x}_2) \times \\ & \times \hat{c}_\sigma^+(\mathbf{x}_3, k_z) \hat{c}_\sigma(\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_2, k'_z), \end{aligned} \quad (25)$$

где $\hat{c}_\sigma^+(\mathbf{x}, k_z)$, $\hat{c}_\sigma(\mathbf{x}, k_z)$ — операторы вторичного квантования электронов проводимости, а матричный элемент равен

$$\begin{aligned} M(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, k_z, k'_z) = & \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{R} V(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \psi_{\mathbf{x}_1}^*(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{x}_2}(\mathbf{r}) \times \\ & \times \varphi_{\mathbf{x}_3, k_z}^*(\mathbf{R}) \varphi_{\mathbf{x}_1 + \mathbf{x}_3 - \mathbf{x}_2, k'_z}(\mathbf{R}). \end{aligned} \quad (26)$$

Здесь $V(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ — потенциальная энергия электрон-дефектонного взаимодействия, а $\varphi_{\mathbf{x}, k_z}(\mathbf{R})$ — пси-функция электронов проводимости.

Следует отметить, что для малых значений k_z величина $\varphi_{\mathbf{x}, k_z}(\mathbf{R})$ на поверхности кристалла $\varphi_{\mathbf{x}, k_z}(\rho, 0) \sim k_z$. Поэтому, как показано в [10], при малых k_z, k'_z матричный элемент

$$M(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, k_z, k'_z) \sim k_z k'_z. \quad (27)$$

Рассмотрение взаимодействия дефектона на поверхности металла с объемными электронными состояниями практически аналогично проведенному в [3,4] для диффузии в объеме металла и приводит во втором

порядке по $\hat{H}_{d,e}$ при $T \gg \varepsilon_0$ к следующему результату для вклада электронов в τ_{tr}^{-1} :

$$\tau_{tr,el}^{-1} = 2\pi\beta T/\hbar, \quad (28)$$

где безразмерный параметр $\beta \sim 2N^2(0)V_0^2[1 - \cos(k_F b)]$, $N(0)$ — плотность электронных состояний на поверхности Ферми, V_0 — потенциал электрон-дефектного взаимодействия, k_F — фермиевский волновой вектор электронов, а b — расстояние между двумя ближайшими эквивалентными положениями равновесия дефекта на поверхности кристалла, между которыми происходит туннелирование. Если считать, что $N(0)$ принимает характерное для металлов значение и $V_0 \sim 1\text{eV}$, то величина $\beta \sim 0.1$.

Кроме того, следует отметить, что электронный поляронный эффект, как показано в [11], приводит к зависящему от температуры сужению дефектной зоны

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_{00} \left(\frac{\max(T, \varepsilon_{00})}{E_0} \right)^\beta, \quad (29)$$

где ε_{00} — ширина дефектной зоны в отсутствие электрон-дефектного взаимодействия, а E_0 — ширина зоны электронов проводимости. В итоге коэффициент диффузии дефектонов $D \sim T^{2\beta-1}$ [11], причем $\beta \ll 1$.

Для $T \ll \varepsilon_0$ изменение составляющей κ волнового вектора электрона в процессе рассеяния имеет порядок волнового вектора теплового дефектона κ_0 , а составляющая k_z меняется произвольно при условии, что электрон остается на поверхности Ферми. Поэтому фазовый объем для рассеянных электронов уменьшается с понижением температуры быстрее, чем при $T \gg \varepsilon_0$. Величина $\tau_{tr,el}^{-1}$ зависит в этом случае от формы поверхности Ферми.

Если существует только одно экстремальное сечение поверхности Ферми плоскостью $k_z = \text{const}$, параллельной поверхности кристалла, и ему соответствует значение $k_z = 0$, при котором обращается в нуль матричный элемент электрон-дефектного взаимодействия (27), то $\tau_{tr,el}^{-1}$ ведет себя как

$$\tau_{tr,el}^{-1} = 2\pi\beta T^2/\hbar\varepsilon_0. \quad (30)$$

Такая ситуация возникает, например, в случае сферической поверхности Ферми, расположенной в центре зоны Бриллюэна.

Если существуют экстремальные сечения с $k_z \neq 0$, то

$$\tau_{tr,el}^{-1} = 2\pi\beta T^2 \ln(\varepsilon_0/T)/\hbar\varepsilon_0. \quad (31)$$

Этот случай реализуется для поверхности Ферми в виде нескольких «карманов» или в виде гофрированного цилиндра с осью, перпендикулярной поверхности кристалла. Если бы гофрировка цилиндра вообще отсутствовала (т.е. существовало бы бесчисленное множество экстремальных сечений), то величина $\tau_{tr,el}^{-1}$ вела бы себя как

$$\tau_{tr,el}^{-1} = 2\pi\beta \frac{T}{\hbar} \left(\frac{T}{\varepsilon_0} \right)^{1/2}. \quad (32)$$

В реальном веществе гофрировка всегда имеет место. Поэтому в области температур, для которой $\kappa_F \gg \kappa_0 \gg \kappa_F^{\max} - \kappa_F^{\min}$, где κ_F^{\min} и κ_F^{\max} — минимальный и максимальный радиусы гофрированного цилиндра, будет наблюдаться зависимость (32), а при $\kappa_0 \ll \kappa_F^{\max} - \kappa_F^{\min}$ — зависимость (31).

Напомним, что в случае диффузии в объеме кристалла при $T \ll \varepsilon_0$ значение $\tau_{tr,el}^{-1}$ дается формулой (30) с заменой ε_0 на $\tilde{\varepsilon}_0$ [4,12].

Если же имеется частично заполненная поверхностная электронная зона, то вклад поверхностных электронов в затухание дефектона при $T \gg \varepsilon_0$ имеет тот же порядок величины, что и вклад объемных, а при $T \ll \varepsilon_0$ описывается формулой (32). Однако D зависит от температуры как $T^{-1/2}$, поскольку в этой области температур $\langle v^2 \rangle \sim T$. Легко видеть, что в ряде случаев (например, для сферической поверхности Ферми) вклад поверхностных электронов может стать преобладающим.

4. Взаимодействие дефектов между собой

Дальнодействующая часть взаимодействия между нейтральными точечными дефектами в диэлектрическом кристалле — это упругое взаимодействие, т.е. косвенное взаимодействие через акустические фононы. В металле к нему добавляется косвенное взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности [5,6].

Потенциал упругого взаимодействия в объеме кристалла можно представить как

$$W_{elas}(\mathbf{r}) = W(\mathbf{n})d^3/r^3, \quad (33)$$

где $\mathbf{r} = (X, Y, Z)$ — радиус-вектор, соединяющий дефекты, $\mathbf{n} = \mathbf{r}/r$, а $W(\mathbf{n})$ изменяет свой знак в зависимости от ориентации вектора \mathbf{n} по отношению к осям кристаллической решетки. В частности, для слабо анизотропного кубического кристалла $W(\mathbf{n})$ имеет вид [13]

$$W(\mathbf{n}) = \alpha [(3/5) - (X/r)^4 - (Y/r)^4 - (Z/r)^4], \quad (34)$$

где знак постоянной α определяется знаком комбинации упругих модулей $2C_{44} + C_{12} - C_{11}$.

Взаимодействие через фриделевские осцилляции электронной плотности в случае сферической поверхности Ферми зависит от расстояния между дефектами \mathbf{r} как

$$W_{el}(\mathbf{r}) = W_1 d^3 \cos(2k_F r)/r^3, \quad (35)$$

где величина $W_1 \sim W(\mathbf{n}) \sim 10^2 \div 10^3$ К для легких примесей внедрения в матрице металла. Результирующее дальнодействующее взаимодействие между дефектами равно

$$W(\mathbf{r}) = W_{elas}(\mathbf{r}) + W_{el}(\mathbf{r}). \quad (36)$$

В силу знакопеременности $W(\mathbf{n})$ и $\cos(2k_F r)$ в объеме кристалла имеется набор междоузлий, в которых $W(\mathbf{r}) < 0$, причем состоянию с наименьшей энергией $-W_0$ соответствует $r \sim d$. Величина

$W_0 \sim 10^2 \div 10^3$ К. Короткодействующая часть взаимодействия между дефектами даже в самом неблагоприятном случае может изменить знак $W(\mathbf{r})$ только для нескольких наиболее близких друг к другу положений двух дефектов, что, естественно, не может привести к устранению большого числа связанных состояний дефектов. Поэтому все подвижные точечные дефекты в металле и нейтральные примеси в диэлектрике с понижением температуры неизбежно должны кластеризоваться. В результате кластеризации может возникнуть либо расслоение на фазы с высокой и низкой концентрацией дефектов, либо кластеры из конечного числа частиц. Характерная температура кластеризации имеет в области малых концентраций дефектов ($x \ll 1$) вид [5,6]

$$T_k = W_0 / |\ln x|. \quad (37)$$

Поскольку подвижностью кластеров из нескольких частиц или вкраплений фазы с высокой концентрацией дефектов можно пренебречь, то при $T \ll T_k$ в диффузии участвуют только свободные дефектоны. Поэтому наблюдаемый макроскопический коэффициент диффузии $\tilde{D}(T)$ равен

$$\tilde{D}(T) = D(T)\zeta(T), \quad (38)$$

где $D(T)$ — коэффициент диффузии в отсутствие кластеризации, а величина $\zeta(T)$, равная при $T < T_k$

$$\zeta(T) = x^{-1} \exp(-W_0/T), \quad (39)$$

представляет собой долю свободных (некластеризовавшихся) дефектонов [5,6]. Именно кластеризация дефектонов препятствует наблюдению роста коэффициента диффузии с понижением температуры (исключением являются примеси He^3 в He^4 , для которых $W_0 \sim 0.1$ К).

Взаимодействие дефектов между собой на поверхности металла через фриделевские осцилляции электронной плотности существенно зависит от вида поверхности Ферми. Рассмотрим сначала случай, когда частично заполненная поверхностная электронная зона отсутствует. Характер спада осцилляций в направлении n определяется экстремальным размером поверхности Ферми в этом направлении $2k_F(n)$. Если имеется несколько таких экстремальных размеров, то возникает суперпозиция осцилляций с различными $2k_F^i(n)$.

Когда существует только один экстремальный размер, отвечающий $k_z = 0$, то взаимодействие дефектов на поверхности кристалла спадает с расстоянием между ними как r^{-5} . Это связано с тем, что матричный элемент электрон-дефектонного взаимодействия вблизи данной экстремали мал (27). Такая зависимость $W_{el}(\mathbf{r})$ в случае сферической поверхности Ферми была получена в [10].

При наличии экстремального размера $2k_F(n)$ с $k_z \neq 0$ величина $W_{el}(\mathbf{r}) \sim r^{-3}$, т.е. ведет себя так же, как и в объеме металла. Этот случай отвечает поверхности Ферми в виде нескольких «карманов» или гофрированного цилиндра.

Если поверхность Ферми представляет собой негофрированный цилиндр с осью, перпендикулярной поверхности кристалла, то $W_{el}(\mathbf{r}) \sim r^{-2}$ [10]. Реально же в случае $\kappa_F \gg \kappa_F^{\max} - \kappa_F^{\min}$ в области

$(2\chi_F)^{-1} \ll r \ll [2(\chi_F^{\max} - \chi_F^{\min})]^{-1}$ будет наблюдаться промежуточная асимптотика $W_{el}(\mathbf{r}) \sim r^{-2}$, а при $r \gg [2(\chi_F^{\max} - \chi_F^{\min})]^{-1}$ величина $W_{el}(\mathbf{r})$ будет спадать как r^{-3} .

При наличии частично заполненной поверхностной электронной зоны $W_{el}(\mathbf{r}) \sim r^{-2}$ [10].

Упругое взаимодействие между дефектами на поверхности кристалла по-прежнему спадает как r^{-3} , но в зависимости от ориентации поверхности кристалла по отношению к осям кристаллической решетки оно может быть или не быть знакопеременным. Например, взаимодействие (34) в плоскости (100) является знакопеременным, а в плоскости (111) при $\alpha > 0$ отвечает изотропному отталкиванию.

Конечно, взаимодействие (34) получено для бесконечного, а не полубесконечного кристалла. К сожалению, компактное выражение для функции Грина упругих смещений на поверхности кристалла отсутствует. Однако нарушение трансляционной симметрии в направлении, перпендикулярном поверхности, не должно в отсутствие перестройки поверхности нарушать симметрию взаимодействия на поверхности кристалла, например изотропию упругого взаимодействия на грани (111) кубического кристалла.

Основываясь на этих рассуждениях, можно сделать вывод о том, что в зависимости от вида среза кристалла на нем могут возникать или не возникать связанные состояния дефектов. В последнем случае необходимо, чтобы отталкивательными были и короткодействующее взаимодействие между дефектами, и упругое взаимодействие. Причем последнее должно превосходить по величине $W_{el}(\mathbf{r})$, что возможно, только если $W_{elas}(\mathbf{r})$ спадает не быстрее $W_{el}(\mathbf{r})$.

В отсутствие связанных состояний взаимодействие дефектов друг с другом приводит к появлению независящего от температуры при $T \gg \varepsilon_0$ вклада в τ_{tr}^{-1} , связанного с рассеянием дефектонов друг на друге. Поскольку фононный и электронный вклады в τ_{tr}^{-1} падают с понижением температуры, то он может оказаться основным при низких температурах. В этом случае $\tilde{D}(T)$ будет постоянным, что наблюдалось при диффузии изотопов водорода на поверхностях $W(110)$ [14,15] и $Ni(111)$ [16].

Если же на поверхности кристалла образуются связанные состояния дефектонов, то переход от классической надбарьерной диффузии к квантовой при уменьшении температуры ниже значения T^* будет сопровождаться переходом от одного активационного закона для коэффициента диффузии с энергией активации, равной высоте потенциального барьера между двумя положениями равновесия дефекта на поверхности кристалла, к другому, определяемому формулами (37), (38). Причем величина энергии активации при низких температурах будет существенно меньшей. В зависимости от соотношения между температурами T^* и T_k возможны различные переходные режимы [17]. Такое изменение энергии активации наблюдалось при диффузии водорода на поверхности $Ni(100)$ [18]. Качественное различие в характере температурной зависимости $D(T)$ на различных срезах кристалла никеля согласуется с результатами нашего рассмотрения.

Действительно, в никеле постоянная α в выражении (34) для упругого взаимодействия дефектов положительна. Поэтому на срезе (111)

связанные состояния дефектов могут не возникать, а на поверхности (100) имеет место упругое притяжение дефектов в направлении [001] и отталкивание в направлении [011]. Это подтверждается и численным расчетом, проведенным для фиксированного значения τ [19]. Поэтому на срезе (100) возникают связанные состояния дефектов, что обуславливает отличный от случая среза Ni(111) характер температурной зависимости коэффициента диффузии.

Таким образом в работе получены следующие основные результаты.

1) Поверхностные фононы вносят такой же вклад в затухание квантового дефекта, диффундирующего на поверхности диэлектрика, как и объемные.

2) В случае квантовой диффузии на поверхности металла затухание обусловлено в основном рассеянием на электронах проводимости, причем в области температур $T \ll \epsilon_0$ поверхностные электронные состояния могут играть главную роль.

3) Потенциальная энергия взаимодействия дефектов на поверхности металла через фриделевские осцилляции электронной плотности спадает с расстоянием между дефектами как r^{-p} , причем показатель степени $p = 2, 3$ или 5 в зависимости от вида поверхности Ферми металла.

4) В зависимости от среза поверхности кристалла на ней могут возникать или не возникать связанные состояния дефектов, обусловленные их взаимодействием друг с другом.

5) При наличии связанных состояний происходит кластеризация дефектов, приводящая к экспоненциальному падению с температурой числа свободных дефектонов, участвующих в массопереносе, и экспоненциальному падению коэффициента диффузии.

Авторы благодарны В.С. Лутовину за ценные обсуждения.

Список литературы

- [1] Андреев А.Ф., Лифшиц И.М. // ЖЭТФ. 1989. Т. 56. № 6. С. 2057–2068.
- [2] Андреев А.Ф. // УФН. 1976. Т. 118. № 2. С. 251–271.
- [3] Морозов А.И. // ЖЭТФ. 1979. Т. 77. № 4. С. 1471–1478.
- [4] Morosov A.I., Sigov A.S. // Solid State Commun. 1985. V. 53. N 1. P. 31–34.
- [5] Morosov A.I., Sigov A.S. // Solid State Commun. 1988. V. 67. N 9. P. 841–843.
- [6] Морозов А.И., Сигов А.С. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 1. С. 170–177.
- [7] Black J.E. // Structure and Dynamics of Surfaces I. Berlin: Springer-Verlag, 1986. P. 153–168.
- [8] Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 246 с.
- [9] Зенгуил Э. Физика поверхности. М.: Мир, 1990. 536 с.
- [10] Lau K.H., Kohn W. // Surf. Sci. 1978. V. 75. P. 69–85.
- [11] Kondo J. // Physica B. 1984. V. 126. N 1–3. P. 377–384.
- [12] Jackle J., Kehr K.W. // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 4. P. 753–759.
- [13] Masumura R.A., Sines G. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 10. P. 3930–3940.
- [14] Di Foggio R., Gomer R. // Phys. Rev. B. 1982. V. 25. N 6. P. 3490–3511.
- [15] Wang S.C., Gomer R. // J. Chem. Phys. 1985. V. 83. N 8. P. 4193–4209.
- [16] Lee A., Zhu X.D., Wong A., Deng L., Linke U. // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. N 15. P. 11256–11259.
- [17] Морозов А.И., Сигов А.С. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 639–641.
- [18] Zhu X.D., Lee A., Wong A., Deng L., Linke U. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. N 12. P. 1863–1865.
- [19] Lau K.H. // Solid State Commun. 1978. V. 28. N 9. P. 757–762.