



Dyfuzja cząstek w ośrodkach anizotropowych i jej rola w procesie samoorganizacji warstw krystalicznych

Marcin Mińkowski

Rozprawa doktorska
wykonana w Oddziale Fizyki Promieniowania i Spektroskopii

pod kierunkiem
prof. dr hab. Magdaleny Załuskiej-Kotur

oraz promotora pomocniczego
dr. Filipa Krzyżewskiego

Warszawa 2016

Praca była współfinansowana przez Narodowe Centrum Nauki z następujących projektów:

- 2011/01/B/ST3/00526 (kierownik: Magdalena Załuska-Kotur)
- 2013/11/D/ST3/02700 (kierownik: Filip Krzyżewski)
- 2015/17/N/ST3/02310 (kierownik: Marcin Mińkowski)

Spis treści

1	Wstęp	4
2	Dyfuzja	6
2.1	Dyfuzja w ciałach stałych	7
2.2	Metoda wariacyjna dla dyfuzji powierzchniowej	8
3	Dyfuzja adatomów Ga na powierzchni GaAs(001) w rekonstrukcjach $c(4 \times 4)\alpha$ oraz β	11
3.1	Dyfuzja powierzchniowa pojedynczego adatomu Ga na GaAs(001) $c(4 \times 4)\beta$	11
3.2	Dyfuzja powierzchniowa pojedynczego adatomu Ga na GaAs(001) $c(4 \times 4)\alpha$	18
3.3	Podsumowanie	24
4	Dyfuzja monomerów i dimerów Cu na sieciach Cu(111) oraz Ag(111)	25
4.1	Dyfuzja monomeru	26
4.2	Dyfuzja dimeru	28
4.2.1	Dimer Cu na sieci Cu(111)	28
4.2.2	Dimer Cu na sieci Ag(111)	36
4.3	Podsumowanie	41
5	Dyfuzja kolektywna nieoddziałujących cząstek na sieciach anizotropowych	43
5.1	Związek dyfuzji kolektywnej z dyfuzją pojedynczej cząstki	43
5.2	Współczynniki dyfuzji na sieciach regularnych	44
5.3	Współczynniki dyfuzji na sieciach heksagonalnych	47
5.4	Podsumowanie	50
6	Dyfuzja kolektywna cząstek oddziałujących	52
6.1	Model	52
6.2	Macierz przejścia	53
6.3	Wyniki	56
6.3.1	Gaz nieoddziałujących cząstek	56
6.3.2	Wpływ oddziaływań między cząstkami na dyfuzję	57
6.3.3	Dyfuzja wzdłuż i w poprzek rzędów jako funkcja koncentracji w obecności oddziaływań	61
6.3.4	Dyfuzja jako funkcja parametrów oddziaływania	61
6.3.5	Sprężenie kierunków dyfuzji	63
6.4	Podsumowanie	63
7	Samoorganizacja struktur w procesie wzrostu warstw PbTe/CdTe	65
7.1	Wzrost wielowarstwowej struktury PbTe/CdTe - opis doświadczenia	66
7.2	Model wzrostu kryształów niemieszalnych	69

7.3	Wyniki	73
7.3.1	Wzrost struktury wielowarstwowej PbTe/CdTe	73
7.3.2	Rola dyfuzji objętościowej	79
7.3.3	Rola dyfuzji powierzchniowej	80
7.4	Podsumowanie	82
8	Zakończenie	83

1 Wstęp

Dyfuzja jest procesem transportu materii związanym z termicznym ruchem atomów lub cząsteczek. Odgrywa ona znaczącą rolę w gazach i cieczach, ale jest również istotna w materii skondensowanej, chociaż przebiega tam znacznie wolniej [1]. Na powierzchni kryształów atomy i cząsteczki dyfundują poprzez aktywowane termicznie przeskoki pomiędzy centrami adsorpcji. Powierzchniowa dyfuzja zaadsorbowanych atomów ma kluczowe znaczenie w procesie wzrostu kryształów metodą epitaksji. Dyfuzja objętościowa jest procesem bardziej złożonym i może się odbywać przez zamianę sąsiednich atomów, poprzez przeskok do położenia międzywęzłowych lub za pośrednictwem wakansji. Takiej dyfuzji mogą towarzyszyć zmiany w lokalnej strukturze kryształu. Jednak każdy mechanizm dyfuzji może być opisany za pomocą efektywnych stałych przeskoku między węzłami. Dyfuzja powierzchniowa i objętościowa są procesami decydującymi o przebiegu samoorganizacji warstw krystalicznych, podczas której powstają nanostruktury. Zrozumienie dynamicznych procesów mikroskopowych zachodzących w kryształach jest istotne dla uzyskania pełnej kontroli wzrostu w procesie technologicznym. Dyfuzja wraz z innymi procesami zachodzącymi w skali atomowej, takimi jak adsorpcja czy desorpcja decydują o kształcie powierzchni kryształu, obecności defektów oraz o wielu właściwościach makroskopowych kryształów.

W niniejszej pracy badam dyfuzję zachodzącą na powierzchni oraz w objętości ciał stałych oraz jej wpływ na formowanie się struktur krystalicznych ze szczególnym uwzględnieniem jej roli w procesach samoorganizacji. Wzrost kryształów na powierzchniach ukośnie ciętych odbywa się poprzez przyłączanie się atomów lub cząsteczek dyfundujących po powierzchni do miejsc o niższej energii potencjalnej, czyli do stopni [2, 3]. Czas, w jakim cząstka po zaadsorbowaniu dochodzi do takiego miejsca zależy od szybkości i charakteru dyfuzji powierzchniowej. Na anizotropowych powierzchniach szybkość dyfuzji zależy od kierunku, co bardzo wpływa na charakter i efektywność wzrostu kryształów. Szczegółowa znajomość procesów dyfuzyjnych pozwala na bardziej odpowiedni dobór parametrów wzrostu. W przypadku dyfuzji objętościowej jej anizotropia decyduje o przebiegu procesu samoorganizacji w trakcie nakładania warstw i w procesie wygrzewania układu.

Istnieje szereg metod, zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych, służących badaniu dyfuzji [4]. Wśród technik doświadczalnych należy wymienić skaningową mikroskopię tunelową (STM) oraz polową mikroskopię jonową (FIM). Pozwalają one na bezpośrednie badanie ruchu atomów po powierzchniach krystalicznych, co z kolei umożliwia obliczanie współczynników dyfuzji. Metody teoretyczne natomiast opierają się na znajomości struktury energetycznej badanego układu, którą uzyskuje się za pomocą obliczeń *ab initio*. Często stosowanymi metodami są symulacje Monte Carlo lub dynamika molekularna. Jeśli struktura energetyczna powierzchni, jaką widzi cząstka jest znana, następnym krokiem jest analiza ruchu dyfuzyjnego, jaki wynika z tej struktury. Jeśli otrzymana struktura jest prosta, wynikający z niej współczynnik dyfuzji jest łatwy do obliczenia. Dla bardziej skomplikowanych powierzchni energetycznych można szukać ścieżek, wzdłuż których dyfuzja jest najszybsza. W przypadku, gdy cząstki dodatkowo oddziałują ze sobą, nie jest to już takie proste. Współczynnik dyfuzji dla dowolnie skomplikowanego układu wynika z równania Master na ewolucję w czasie funkcji prawdopodobieństwa dla wszystkich konfiguracji układu.

Metoda wariacyjna, którą stosuję w pracy pozwala na otrzymanie na podstawie równania Master wyrażenia na współczynnik dyfuzji dla pojedynczego atomu, dimeru, klastra, jak również kolektywnej dyfuzji wielu cząstek. Symulacje dynamiki układów, w których dyfuzja jest anizotropowa pozwalają prześledzić konsekwencje wynikające z takiego charakteru dyfuzji.

W rozdziale 2 opisana jest stosowana w następnych rozdziałach metoda wariacyjna liczenia współczynników dyfuzji. Pozwala ona na znajdowanie tych współczynników w postaci wzorów analitycznych wyrażonych przez poszczególne stałe przeskoku cząstek, temperaturę oraz koncentrację.

W rozdziale 3 przedstawione są wyniki obliczeń współczynników dyfuzji pojedynczego atomu Ga na powierzchni GaAs(001) w rekonstrukcji $c(4 \times 4)$ w dwóch różnych odmianach: α i β . Przeanalizowany jest wkład poszczególnych przeskoków atomów do współczynników dyfuzji w obu kierunkach. Otrzymane wyniki porównane są dla obu faz ze szczególnym uwzględnieniem anizotropii dyfuzji.

W rozdziale 4 obliczone są współczynniki dyfuzji pojedynczego monomeru oraz pojedynczego dimeru Cu na powierzchniach metalicznych Cu(111) i Ag(111). Przeanalizowany jest również wkład różnych przeskoków atomów do dyfuzji, a także wprowadzony zostaje rotacyjny współczynnik dyfuzji. Umożliwia on analizę ruchu obrotowego dimeru oraz porównanie go z ruchem translacyjnym.

W rozdziale 5 wyprowadzone są wyrażenia na współczynniki dyfuzji kolektywnej na powierzchniach o symetrii regularnej i heksagonalnej o różnych konfiguracjach stałych przeskoku. W zależności od typu sieci zmienia się anizotropia dyfuzji. Na niektórych z nich główny kierunek dyfuzji może zależeć od konkretnych wartości stałych przeskoku.

W rozdziale 6 omówiona jest dyfuzja kolektywna cząstek oddziałujących wzdłuż jednego kierunku i poruszających się pomiędzy stanami o różnych energiach. W celu obliczenia współczynników dyfuzji w tym przypadku zastosowana jest dodatkowo metoda macierzy przejścia, która pozwala na obliczenie prawdopodobieństw obsadzeń równowagowych w obecności oddziaływań. Pokazane jest, jak oddziaływania przyspieszają lub hamują dyfuzję, a także jak oddziaływania w jednym z kierunków zmieniają ruch dyfuzyjny w kierunku do niego poprzecznym.

W rozdziale 7 skonstruowany jest mikroskopowy model wzrostu dwuskładnikowych kryształów niemieszalnych. Jest to motywowane wynikami doświadczeń z wygrzewaniem oraz wzrostem struktur PbTe/CdTe. Model uwzględnia procesy dyfuzyjne prowadzące do przemian morfologicznych podczas wzrostu wielowarstwowej struktury PbTe/CdTe. Istotną rolę odgrywa anizotropia dyfuzji wywołana kierunkiem wzrostu oraz gradientem temperatury. Za pomocą symulacji Monte Carlo pokazano, że model odtwarza wszystkie struktury obserwowane w doświadczeniach.

2 Dyfuzja

Dyfuzją nazywamy proces transportu materii, którego źródłem są przypadkowe przeskoki poszczególnych cząstek wywoływane fluktuacjami termicznymi w układzie [1]. Cechą charakterystyczną dyfuzji jest liniowa zależność średniego kwadratu położenia cząstki względem położenia początkowego od czasu:

$$\langle \mathbf{r}^2(t) \rangle \propto t \quad (1)$$

Powyższa zależność jest wykorzystywana do zdefiniowania współczynnika dyfuzji śledzonej [4]:

$$D_t = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2Ntd} \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{r}_i^2(t) \rangle \quad (2)$$

Sumowanie odbywa się tutaj po wszystkich N cząstkach w układzie, natomiast d oznacza wymiar układu. W przypadku układu wielu cząstek ze sobą skorelowanych posługujemy się współczynnikiem dyfuzji kolektywnej (chemicznej). Jest to proces prowadzący do wyrównywania się różnic koncentracji cząstek pomiędzy różnymi obszarami przestrzeni. Strumień dyfuzji kolektywnej opisywany jest za pomocą pierwszego prawa Ficka [5]

$$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = -D_c \nabla n(\mathbf{r}, t). \quad (3)$$

$\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ jest strumieniem dyfuzji zdefiniowanym jako liczba cząstek przenikających jednostkę powierzchni w danym kierunku w jednostce czasu, natomiast $n(\mathbf{r}, t)$ koncentracją cząstek w punkcie $\mathbf{r}$ w czasie t . Strumień dyfuzji jest zawsze skierowany od obszaru z większą koncentracją cząstek do obszaru z mniejszą koncentracją. Dyfuzja powoduje zatem wyrównywanie różnic w koncentracji. Prawo Ficka jest prawem empirycznym i zostało sformułowane na długo zanim zrozumiano procesy w skali atomowej leżące u podstaw dyfuzji.

Przy założeniu, że całkowita liczba dyfundujących cząstek jest stała (nie zachodzą reakcje chemiczne) spełnione jest równanie ciągłości

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) = 0. \quad (4)$$

Po skorzystaniu z pierwszego prawa Ficka możemy je zapisać jako

$$\frac{\partial n(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \nabla \cdot (D_c \nabla n(\mathbf{r}, t)). \quad (5)$$

Powyższe równanie nazywane jest drugim prawem Ficka lub równaniem dyfuzji. Dopuszcza ono zależność współczynnika dyfuzji od koncentracji, a w granicy $n \rightarrow 0$ równanie opisuje dyfuzję pojedynczej cząstki. W takim przypadku należy jednak zastąpić koncentrację cząstek prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w danym punkcie. Równanie dyfuzji staje się wtedy równaniem na ewolucję prawdopodobieństwa.

2.1 Dyfuzja w ciałach stałych

W gazach dyfuzja atomów (lub cząsteczek) odbywa się poprzez zmianę kierunku ich ruchu w kolejnych zderzeniach. Wartości długości takich skoków rozmieszczone są wokół pewnej stałej zwanej średnią drogą swobodną. W cieczech cząsteczki mają mniejszą swobodę ruchu i ich dyfuzja przebiega w sposób bardziej zaburzony.

W kryształach, które stanowią większość ciał stałych, atomy są rozmieszczone w węzłach regularnej sieci krystalicznej. W skończonej temperaturze oscylują one wokół swoich położeń równowagi. Dyfuzja tych atomów może odbywać się poprzez przeskoki do sąsiednich, nieobsadzonych węzłów (wakansje) lub do położeń międzywęzłowych. W przypadku dyfuzji powierzchniowej adatomy przeskakują między minimami potencjału pochodzącego od atomów podłoża, a także od pozostałych adatomów. Długości takich przeskoków są rzędu stałej sieci i do ich zrealizowania potrzebne jest pokonanie przez atom bariery energetycznej między poszczególnymi węzłami. Częstotliwość oscylacji adatomów w minimach energetycznych jest rzędu częstotliwości Debye'a, czyli $10^{12} - 10^{13} s^{-1}$. Pomimo tego, że jest to bardzo duża wielkość, pokonanie bariery dyfuzyjnej zdarza się względnie rzadko. Oscylacje te nie są najczęściej zbyt silne i w większości przypadków atom zostaje zawrócony do swojego pierwotnego położenia. Zdarza się jednak, że atom uzyska odpowiednią energię do pokonania bariery i przeskoczy do sąsiedniego położenia.

Można zatem powiedzieć, że na częstość przeskoku atomu między dwoma węzłami mają wpływ dwa parametry: częstość drgań adatomów (ang. attempt frequency) oraz wysokość bariery energetycznej. Wyrażenie na liczbę przeskoków atomu między węzłami a i b w jednostce czasu można w ogólności zapisać jako

$$W_{a \rightarrow b} = \nu \exp(-\Delta E_{a \rightarrow b}/k_B T) \quad (6)$$

ν jest częstością drgań adatomów. W ogólności może ona zależeć od temperatury, jednak w wysokich temperaturach można ją uważać za stałą. $\Delta E_{a \rightarrow b}$ jest barierą energetyczną, jaką atom musi pokonać, aby przeskoczyć z węzła a do węzła b . Jest ona zatem równa różnicy energii między punktem siodłowym (lub maksimum w przypadku jednowymiarowym) potencjału energetycznego na drodze od węzła a do węzła b a energią wiązania atomu w węzle początkowym, $\Delta E_{a \rightarrow b} = E_{ab} - E_a$.

Szczegółowa analiza teoretyczna problemu dyfuzji wymaga zatem znajomości potencjału energetycznego dla całego układu. W prostym przypadku dyfuzji pojedynczej cząstki po powierzchni krystalicznej o strukturze sieci kwadratowej o stałej a oraz barierze między sąsiednimi węzłami ΔE współczynnik dyfuzji wynosi

$$D = \nu a^2 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (7)$$

Jednak w przypadku sieci o bardziej złożonej strukturze przeskoków między węzłami wyrażenia na współczynniki dyfuzji są również bardziej skomplikowane. W przypadku większej liczby cząstek mogą występować między nimi oddziaływania, które dodatkowo wpływają na szybkość dyfuzji. Istnieją metody pozwalające na analizę dyfuzji w takich przypadkach, wiele z nich jest opartych na

dynamice molekularnej lub symulacjach Monte Carlo. Metoda wariacyjna stosowana w niniejszej pracy polega na analizie równania Master.

2.2 Metoda wariacyjna dla dyfuzji powierzchniowej

Metoda wariacyjna obliczania współczynników dyfuzji została zaproponowana w 2004 roku [6] i w następnych latach została zastosowana w różnych zagadnieniach dyfuzji cząstek zaadsorbowanych na powierzchni kryształu [7, 8, 9, 10]. Metoda ta może być stosowana we wszelkich zagadnieniach dyfuzyjnych, jednak w niniejszej pracy posługuję się nią w celu liczenia współczynników dyfuzji powierzchniowej.

W zagadnieniach dyfuzji powierzchniowej omawianych w pracy zakładam, że atomy zaadsorbowane na powierzchni kryształu (adatomy) dyfundują poprzez przeskoky między sąsiednimi minimami w periodycznym potencjale energetycznym pochodzącym od podłoża i ewentualnie od pozostałych adatomów. Przeskoki te trwają znacznie krócej niż czas przebywania adatomu w węźle. W danej chwili może zachodzić tylko jeden przeskoc, a w każdym węźle może znajdować się tylko jeden adatom.

Ewolucja rozpatrywanego układu zależy tylko od jego stanu w danej chwili, nie zależy natomiast od stanu w poprzednich chwilach. Jest to zatem proces Markowa, który jest opisywany równaniem Master

$$\frac{d}{dt}P(\{c\}, t) = \sum_{\{c'\}} [W(\{c\}, \{c'\})P(\{c'\}, t) - W(\{c'\}, \{c\})P(\{c\}, t)]. \quad (8)$$

$\{c\}$ oznacza mikrostan układu, czyli zbiór współrzędnych opisujących położenie każdego zaadsorbowanego na powierzchni atomu, a $P(\{c\}, t)$ jest prawdopodobieństwem wystąpienia takiego mikrostanu w chwili t . $W(\{c\}, \{c'\})$ jest równe natomiast prawdopodobieństwu przejścia układu z mikrostanu $\{c'\}$ do $\{c\}$ na jednostkę czasu.

W stanie równowagi termodynamicznej zachodzi $\frac{d}{dt}P^{eq}(\{c\}, t) = 0$, a także ze względu na niezmienniczość względem odwrócenia czasu [11] spełniony jest warunek równowagi szczegółowej

$$W(\{c\}, \{c'\})P^{eq}(\{c'\}, t) = W(\{c'\}, \{c\})P^{eq}(\{c\}, t). \quad (9)$$

Jest to zatem silniejszy warunek niż zerowanie się pochodnej prawdopodobieństw równowagowych po czasie, ponieważ zapewnia on, że nie tylko cała suma (8), ale także każdy z jej składników jest równy 0. Fizycznie oznacza to, że w stanie równowagi termodynamicznej wypadkowy prąd prawdopodobieństwa między dwoma dowolnymi stanami układu znika.

Ponieważ rozważana sieć, na której odbywa się dyfuzja jest periodyczna i nieskończona, można ją dowolnie podzielić na powtarzające się w nieskończoność komórki elementarne. Położenie adatomu na sieci można zapisać jako sumę położenia komórki elementarnej oraz położenia w tej komórce obsadzonego przez adatom węzła $\mathbf{r}_j^\alpha = \mathbf{r}_j + \mathbf{a}_\alpha$. Przy wyborze jednego adatomu jako

cząstki odniesienia dany mikrostan można zapisać jako

$$\{c\} = [\mathbf{X}; \mathbf{l}_0; \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \dots, \mathbf{m}_{N-1}] = [\mathbf{X}; \{\mathbf{m}\}]. \quad (10)$$

$\mathbf{X}$ jest położeniem początku układu współrzędnych komórki elementarnej zawierającej cząstkę odniesienia. Jej położenie wewnątrz tej komórki dane jest przez $\mathbf{l}_0$. Położenia pozostałych adatomów $\mathbf{m}_i$ ($i = 1, 2, \dots, N-1$) określone są względem położenia cząstki odniesienia, czyli $\mathbf{X} + \mathbf{l}_0$. Zbiór współrzędnych $\{\mathbf{m}\} = [\mathbf{l}_0; \mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \dots, \mathbf{m}_{N-1}]$ nazywa się konfiguracją i określa względne położenie adatomów. Ze względu na symetrię translacyjną sieci prawdopodobieństwa przeskoku zależą tylko od początkowej i końcowej konfiguracji, nie zależą natomiast od położenia komórki elementarnej cząstki odniesienia w odpowiadających mikrostanach. Można zatem zapisać $W(\{c\}, \{c'\}) = W(\{\mathbf{m}\}, \{\mathbf{m}'\})$ oraz zastosować transformatę Fouriera do prawdopodobieństw w równaniu Master

$$P_{\{\mathbf{m}\}}(\mathbf{k}, t) = \sum_{\mathbf{X}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{X}} P_{\{\mathbf{m}\}}(\mathbf{X}, t). \quad (11)$$

Pozwala to na zapisanie równania Master w postaci macierzowej

$$\frac{d}{dt} \mathbf{P}(\mathbf{k}, t) = \hat{M}(\mathbf{k}) \cdot \mathbf{P}(\mathbf{k}, t). \quad (12)$$

Elementy macierzy $\hat{M}(\mathbf{k})$ są wyrażone poprzez stałe przeskoku między poszczególnymi konfiguracjami. W przypadku przeskoku cząstki odniesienia przez granicę komórek elementarnych odpowiednia stała przeskoku jest mnożona przez $\exp(\mathbf{k}\Delta\mathbf{r})$, gdzie $\Delta\mathbf{r}$ jest odległością między komórkami. Macierz ta zawiera zatem informacje o dynamice układu. Jej wartości własne związane są z powrotem układu do stanu równowagi. Wartość własna, która zanika jak $\mathbf{k}^2$ w granicy długofalowej jest proporcjonalna do współczynnika dyfuzji.

Ponieważ w granicy długofalowej dyfuzyjna wartość własna ma najmniejszą ze wszystkich wartość absolutną, do jej znalezienia odpowiednia jest metoda wariacyjna. Polega ona na znalezieniu takiego wektora własnego ϕ , że wyrażenie

$$\lambda_D^{var}(\mathbf{k}) = \frac{\tilde{\phi} \cdot [-M(\mathbf{k})] \cdot \phi}{\tilde{\phi} \cdot \phi} \quad (13)$$

ma najmniejszą możliwą wartość. Wtedy współczynniki w powyższym wyrażeniu przy składowych wektora $\mathbf{k}$ są współczynnikami dyfuzji w okolicy stanu równowagowego P^{eq} . Przyjmując, że składowa próbnego wektora własnego odpowiadająca konfiguracji $\{\mathbf{m}\}$ ma postać [9, 10]

$$\tilde{\phi}_{\{\mathbf{m}\}}(\mathbf{k}) = e^{i\mathbf{k}a(\delta_{\mathbf{l}_0} + \Delta_{\mathbf{l}_0})} + \sum_{j=1}^{N-1} e^{i\mathbf{k}a(\mathbf{m}_j + \delta_{\mathbf{l}_j} + \Delta_{\mathbf{l}_j})}, \quad (14)$$

gdzie $\delta_{\mathbf{l}_j} = (\delta_{\mathbf{l}_j}^x, \delta_{\mathbf{l}_j}^y)$ i $\Delta_{\mathbf{l}_j} = (\Delta_{\mathbf{l}_j}^x, \Delta_{\mathbf{l}_j}^y)$ są parametrami wariacyjnymi, których wartości należy tak dobrać, aby próbna wartość własna λ_D^{var} była jak najmniejsza. $\delta_{\mathbf{l}_j}$ są nazywane fazami geo-

metrycznymi, natomiast $\Delta_{\mathbf{I}_j}$ fazami korelacyjnymi. Są one przypisywane każdej cząstce w danej konfiguracji. Odpowiedni wybór tych faz jest kluczowy w znalezieniu prawidłowego wektora własnego, a zatem również prawidłowych współczynników dyfuzji. Wskazówką do właściwego wyboru parametrów wariacyjnych są często prostsze zagadnienia, których rozwiązania są już znane. Fazy geometryczne są związane z asymetrią potencjału w węźle, w którym przebywa dana cząstka, natomiast fazy korelacyjne występują, gdy sąsiadujące ze sobą cząstki znajdują się w dołkach potencjału o różnych głębokościach. Istotne są również symetrie występujące w danym układzie, np. symetrie obrotowe lub odbiciowe. Pozwalają one na powiązanie ze sobą różnych faz, a tym samym na zmniejszenie liczby parametrów wariacyjnych. Po wyborze tych parametrów dla każdej konfiguracji należy ze względu na nie zminimalizować wyrażenie (13). Dokonuje się tego poprzez zróżniczkowanie tego wyrażenia po parametrach wariacyjnych i przyrównanie pochodnych do zera.

Poprzez przekształcenie (13) i skorzystanie z warunku równowagi szczegółowej (9) można zapisać szukany współczynnik dyfuzji w postaci stosunku

$$D_{var} = -\frac{\lambda_D^{var}}{|\mathbf{k}|^2} = \frac{M(\mathbf{k})}{N(\mathbf{k})|\mathbf{k}|^2}, \quad (15)$$

gdzie $M(\mathbf{k})$ jest wartością oczekiwaną

$$M(\mathbf{k}) = \sum_{\{m\}, \{m'\}}^{no\ rep} P_{\{m'\}}^{eq} W_{\{m\}, \{m'\}} |\tilde{\phi}_{\{m'\}}^*(\mathbf{k}) - \tilde{\phi}_{\{m\}}^*(\mathbf{k})|^2, \quad (16)$$

natomiast $N(\mathbf{k})$ jest mianownikiem normalizacyjnym

$$N(\mathbf{k}) = \sum_{\{m\}} P_{\{m\}}^{eq} |\tilde{\phi}_{\{m\}}^*(\mathbf{k})|^2. \quad (17)$$

Powyższe wzory będą wykorzystywane w niniejszej pracy w celu liczenia współczynników dyfuzji powierzchniowej w zagadnieniach omawianych w rozdziałach 3-6.

Zaletą przedstawionej powyżej metody wariacyjnej jest możliwość uzyskania wyrażeń na współczynniki dyfuzji w postaci wzorów analitycznych. W celu zastosowania tej metody niezbędna jest dokładna znajomość potencjału energetycznego, czyli położeń wszystkich minimów i barier energetycznych na przejścia między nimi. Pozwala to na analizę dyfuzji nawet w przypadku skomplikowanego kształtu potencjału energetycznego. Współczynniki dyfuzji wyrażone są za pomocą stałych przeskoku cząstek poruszających się w potencjale energetycznym, a zatem można je równoważnie zapisać jako funkcje odpowiednich barier energetycznych i temperatury. Oznacza to, że nawet jeżeli dla danego układu wartości energii potencjalnej w kluczowych miejscach na powierzchni (minima i bariery energetyczne) zostaną później obliczone dokładniej, będzie możliwe wykorzystanie tych samych wzorów. W przypadku dyfuzji kolektywnej jej współczynniki stają się dodatkowo funkcjami koncentracji cząstek.

3 Dyfuzja adatomów Ga na powierzchni GaAs(001) w rekonstrukcjach $c(4 \times 4)$ α oraz β

Arsenek galu (GaAs) jest półprzewodnikiem o dużym zastosowaniu w technice oraz elektronice. Z tego powodu jego struktura energetyczna była szeroko badana metodami *ab initio* w kontekście dyfuzji powierzchniowej Ga. Poniższa analiza dyfuzji pojedynczego atomu galu na powierzchni GaAs(001) w dwóch różnych rekonstrukcjach [12] wykorzystuje znalezione w literaturze wyniki obliczeń potencjału energetycznego dla takiego układu.

Powierzchnia GaAs(001) jest jedną z najczęściej badanych powierzchni tego półprzewodnika, zarówno eksperymentalnie, jak i teoretycznie [13]. W wyniku wzrostu, w zależności od stosunku stężeń Ga i As w wiązce molekularnej oraz temperatury zaobserwowano różne rekonstrukcje tej powierzchni [14, 15]. Do rekonstrukcji bogatych w As należą (2×4) i $c(4 \times 4)$, natomiast (6×6) , (4×6) i $c(8 \times 2)$ powstają na powierzchniach bogatych w Ga.

Rekonstrukcją GaAs(001), która zawiera najwięcej atomów As jest $c(4 \times 4)$. Została ona po raz pierwszy zaobserwowana w roku 1990 [16]. Taka rekonstrukcja powierzchni powstaje przy dużym stosunku stężenia As do Ga w wiązce [17, 18]. Jest to również jedna z najlepiej zbadanych powierzchni pod względem jej struktury atomowej. Obecnie rozróżnia się dwie fazy, w których może występować ta rekonstrukcja: $c(4 \times 4)\beta$ oraz $c(4 \times 4)\alpha$.

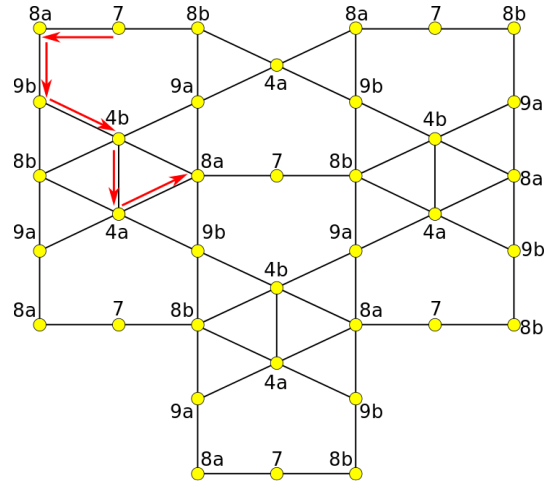
Obie fazy charakteryzują się występowaniem w komórce elementarnej na powierzchni układu trzech dimerów. Dla fazy β są to dimery złożone z dwóch atomów As, natomiast dla α jeden z atomów to As, a drugi to Ga. W tym drugim przypadku nazywane są one heterodimerami. Faza β jest więc bardziej symetryczna niż α .

Ze względu na większą zawartość arsenu w rekonstrukcji $c(4 \times 4)$ dalszy wzrost powinien odbywać się poprzez zaadsorbowanie na powierzchni atomów galu, a następnie ich dyfuzję. Nie istnieje wiele doświadczeń opisanych w literaturze dotyczących pomiarów współczynników dyfuzji powierzchniowej na GaAs. Kilka takich doświadczeń zostało wykonanych odnośnie rekonstrukcji (2×4) [19, 20, 21]. Dla rekonstrukcji $c(4 \times 4)$ istnieją natomiast szczegółowe obliczenia *ab initio* mapy energetycznej atomu Ga na powierzchni, zarówno dla fazy β [22, 23], jak i α [24]. Wykorzystując wyniki tych obliczeń oraz stosując opisaną wcześniej metodę wariacyjną, wyprowadzam analityczne wzory na współczynniki dyfuzji powierzchniowej pojedynczego atomu Ga na GaAs(001) $c(4 \times 4)\beta$ oraz na GaAs(001) $c(4 \times 4)\alpha$.

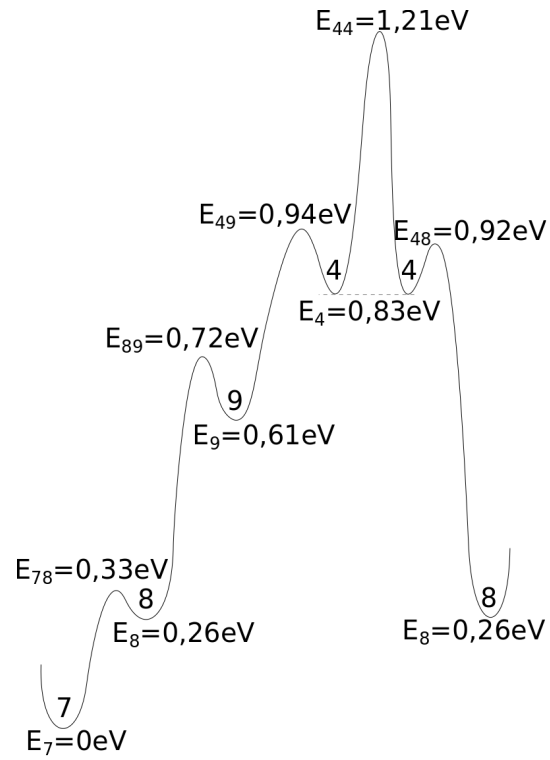
3.1 Dyfuzja powierzchniowa pojedynczego adatomu Ga na GaAs(001) $c(4 \times 4)\beta$

Rekonstrukcja GaAs(001) $c(4 \times 4)$ w fazie β charakteryzuje się występowaniem w komórce elementarnej na powierzchni trzech dimerów As. Pierwsze obliczenia struktury energetycznej tej powierzchni zostały przeprowadzone w [22], a następnie bardziej szczegółowo w [23].

Schemat powierzchni GaAs(001) $c(4 \times 4)\beta$ przedstawiający minima energetyczne dla atomu Ga



Rysunek 1: Minima potencjału dla atomów Ga na powierzchni GaAs(001) $c(4 \times 4)\beta$. Oznaczenia węzłów zgodnie z [23].



Rysunek 2: Potencjał wzdłuż ścieżki zaznaczonej strzałkami na rysunku 1.

wraz z możliwymi jego przeskokami między nimi jest pokazany na rysunku 1. Numeracja węzłów pochodzi z [23]. Rysunek 2 ilustruje natomiast zmiany energii potencjalnej wzdłuż drogi zaznaczonej strzałkami na rysunku 1. Ścieżka ta została tak wybrana, aby zawierała w sobie wszystkie węzły oraz wszystkie możliwe bariery energetyczne między nimi. Tymi samymi liczbami wraz z dodatkowymi literami oznaczono węzły o identycznych głębokościach potencjału i z których przeskoki do sąsiednich węzłów odbywają się z takimi samymi prawdopodobieństwami. Różnią się one tylko orientacją w przestrzeni, na przykład są obrócone lub odbite względem siebie. Ponieważ węzeł 7 ma najniższą energię potencjalną, energie wszystkich pozostałych węzłów oraz barier są mierzone względem niego.

Dyfuzja powierzchniowa odbywa się poprzez skoki adatomu pomiędzy poszczególnymi węzłami. Częstość tych przeskoków zależy od barier energetycznych w układzie, a także od temperatury.

Równowagowe prawdopodobieństwo obsadzenia węzła α wynosi

$$P_{eq}^{\alpha} = \frac{\rho e^{-\beta E_{\alpha}}}{2e^{-\beta E_4} + e^{-\beta E_7} + 2e^{-\beta E_8} + 2e^{-\beta E_9}}. \quad (18)$$

Wewnątrz każdej komórki elementarnej zachodzi unormowanie $\sum_{\alpha} P_{eq}^{\alpha} = \rho$. Powyższe wartości prawdopodobieństw są wykorzystywane przy obliczaniu elementów macierzy dyfuzyjnej. W ogólności, dla każdego węzła sieci istnieją dwie fazy geometryczne - ϕ_x^{α} sprzężona z kierunkiem x oraz ϕ_y^{α} dla kierunku y. W sumie daje to 14 różnych parametrów wariacyjnych. Sieć ma symetrię odbiciową zarówno względem osi x, jak i y, co pozwala na zmniejszenie liczby niezależnych parametrów poprzez powiązanie wartości faz węzłów odbitych względem siebie: $\phi_{x,y}^{9a} = -\phi_{x,y}^{9b}$ - węzły 9a i 9b przechodzą na siebie w wyniku odbicia względem osi x lub y, $\phi_x^{8a} = -\phi_x^{8b}$, $\phi_y^{8a} = \phi_y^{8b}$ - tylko względem osi y, $\phi_x^{4a} = \phi_x^{4b}$, $\phi_y^{4a} = -\phi_y^{4b}$ - tylko względem osi x. Dodatkowo, dla obu kierunków można przeskalować wszystkie wartości faz geometrycznych o dowolną stałą, ponieważ próbna wartość własna zależy tylko od różnic między poszczególnymi parametrami. Ostatecznie zostaje sześć niezależnych parametrów wariacyjnych, względem których należy zminimalizować dyfuzyjną próbną wartość własną.

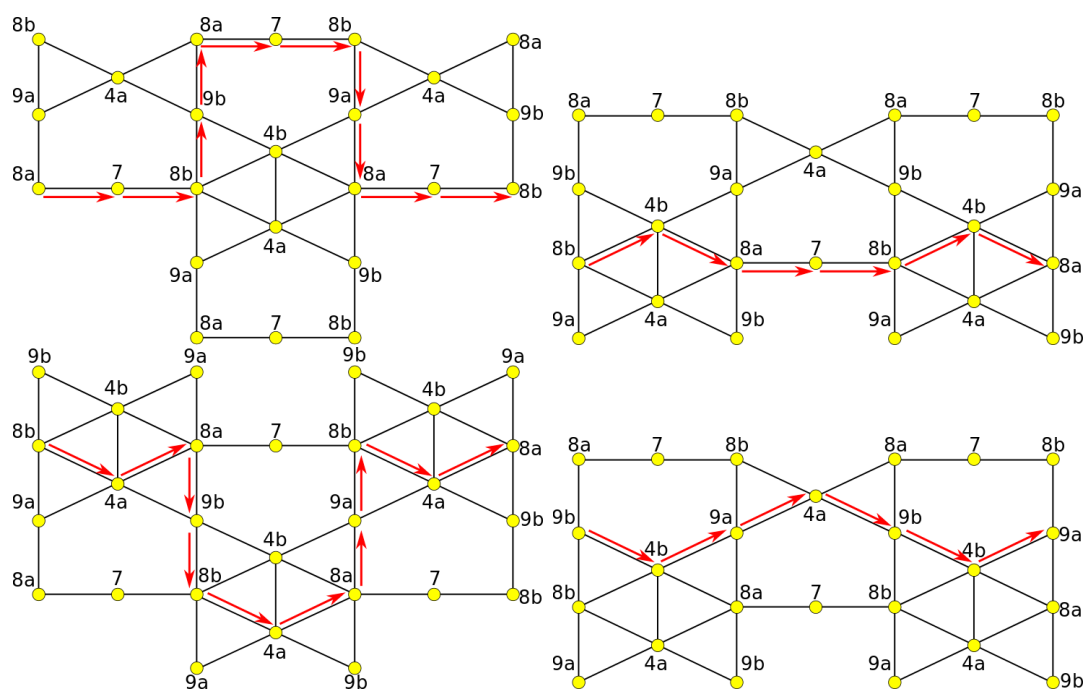
Ponieważ układ ma symetrię zarówno względem osi x, jak i y, są to również główne kierunki dyfuzji. Oznacza to, że w tensorze dyfuzji niezerowe są tylko elementy diagonalne $D_{xx} = D_x$ oraz $D_{yy} = D_y$. Współczynniki te wynoszą

$$D_x^{\beta} = 2 \left[\frac{(W_{87}W_{89} + 4W_{48}W_{87} + 2W_{84}W_{89})P_{eq}^8}{2W_{84} + W_{87} + 2W_{89}} + W_{49}P_{eq}^4 \right] a^2, \quad (19)$$

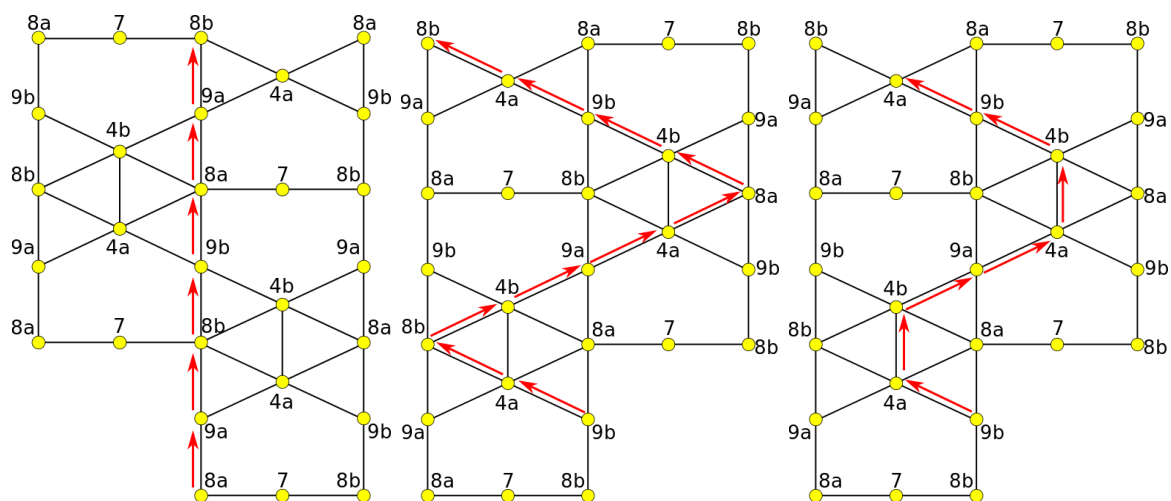
$$D_y^{\beta} = 2 \left[W_{89}P_{eq}^8 + \frac{W_{49}(W_{44} + W_{48})P_{eq}^4}{W_{44} + W_{48} + W_{49}} \right] a^2, \quad (20)$$

gdzie $a = 5,6\text{\AA}$ jest stałą sieci na powierzchni, natomiast stałe $W_{\alpha\beta}$ są dane poprzez wyrażenie (6), w którym odpowiednie wysokości barier energetycznych można odczytać z rysunku 2.

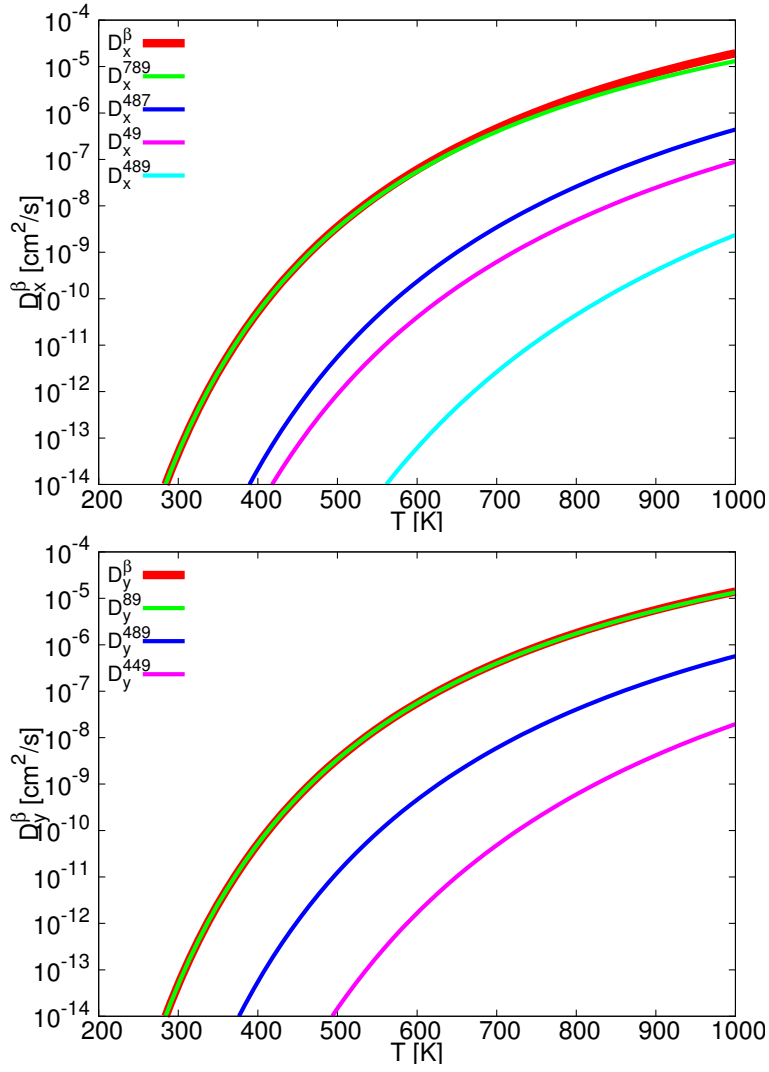
Poszczególne składniki w wyrażeniach na współczynniki dyfuzji mogą być interpretowane jako wkłady od różnych możliwych ścieżek dyfuzji. Zgodnie z tymi wyrażeniami w obu kierunkach



Rysunek 3: Ścieżki dyfuzji na powierzchni GaAs(001) $c(4\times 4)\beta$ w kierunku x.



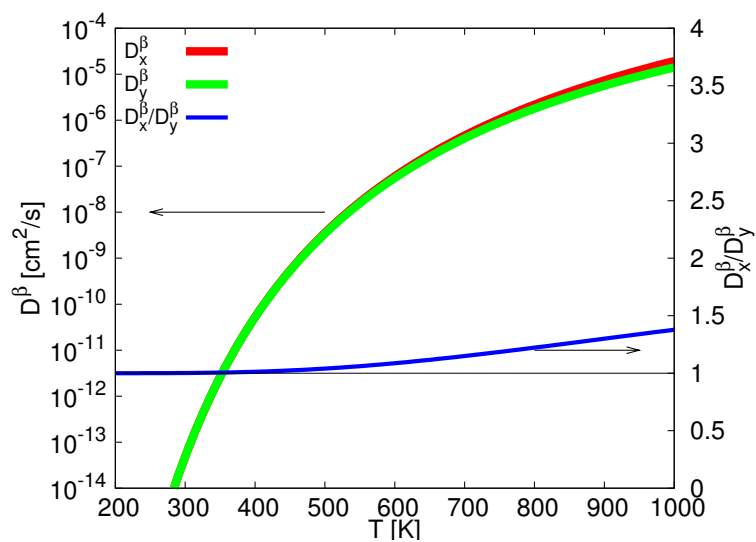
Rysunek 4: Ścieżki dyfuzji na powierzchni GaAs(001) $c(4\times 4)\beta$ w kierunku y.



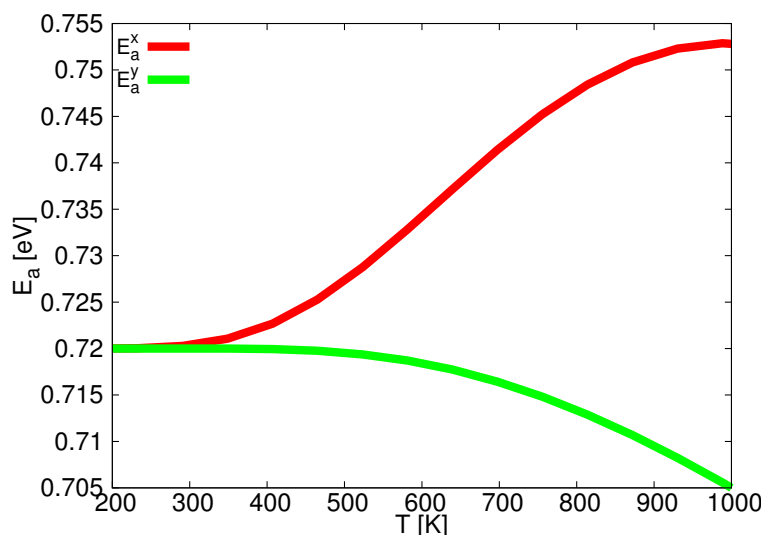
Rysunek 5: Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji D_x i D_y oraz wkładów od poszczególnych ścieżek dla atomu Ga na sieci GaAs(001) c(4x4) β .

istnieje tylko jedna ścieżka, która jest niezależna od pozostałych. W kierunku x jest to ścieżka między węzłami 4 i 9, natomiast w kierunku y - między 8 i 9. Szybkość dyfuzji wzdłuż tych ścieżek jest wyrażona po prostu poprzez odpowiednie stałe przeskoku między tymi węzłami, czyli W_{49} i W_{89} . Pozostałe stałe przeskoku w obu kierunkach wchodzą w skład oddzielnych członów, które są zapisane w postaci ułamków. Ich mianowniki zawierają sumę pozostałych stałych przeskoku, natomiast liczniki są sumami różnych możliwych iloczynów tych stałych. Można stwierdzić, że każdy z tych iloczynów odpowiada pewnej ścieżce między odpowiednimi węzłami zaburzonej przez dyfuzję wzdłuż pozostałych ścieżek. Wszystkie możliwe ścieżki są przedstawione na rysunkach 3 (kierunek x) oraz 4 (kierunek y).

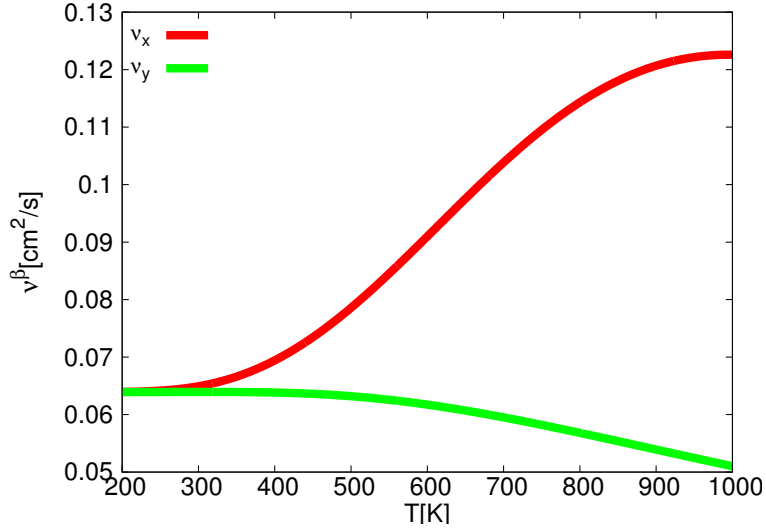
Na rysunku 5 przedstawiono zależności temperaturowe współczynników dyfuzji. Pokazane są tam zarówno całkowite wartości współczynników D_x i D_y , jak również wkłady od poszczególnych ścieżek odpowiadające kolejnym członom w wyrażeniach (19) i (20). Z wykresu dla kierunku x widać, że największy wkład do współczynnika D_x ma ścieżka przechodząca przez węzły 7, 8 i 9,



Rysunek 6: Porównanie współczynników dyfuzji D_x^β i D_y^β w funkcji temperatury w skali logarytmicznej. Oś pionowa po prawej stronie przedstawia miarę anizotropii dyfuzji.



Rysunek 7: Zależność energii aktywacji od temperatury dla powierzchni GaAs(001) c(4x4) β .



Rysunek 8: Zależność efektywnego prefaktora od temperatury dla powierzchni GaAs(001) c(4x4) β .

czyli ta sama ścieżka, która została wskazana w [23] jako najłatwiejsza. Kolejna ścieżka wnosząca istotny wkład do dyfuzji w kierunku x przechodzi przez węzły 4, 8 i 7, a zatem przez dimery As. W bardzo wysokich temperaturach jej wkład staje się porównywalny z wkładem od ścieżki (789). Jak zostało już wspomniane, obie te ścieżki, jak również ścieżka (489) nie są od siebie niezależne. Jest to widoczne w pierwszym członie wyrażenia (19), w mianowniku którego występuje suma stałych przeskoku dla wszystkich powiązanych ze sobą ścieżek. Drugi człon jest natomiast związany z niezależną ścieżką przechodzącą przez węzły 4 oraz 9. Jej charakterystyczną cechą jest omijanie węzła o najniższej energii, czyli węzła 7. Oznacza to, że cząstka zostaje wzbudzona z węzła 7 i następnie porusza się po stanach o wyższej energii. Dzieje się tak również w przypadku ścieżki (489), wnoszącej najmniejszy wkład do dyfuzji w kierunku x, a także dla wszystkich ścieżek w kierunku y. Jak widać na wykresie 5 największy i decydujący wkład do dyfuzji w kierunku y ma niezależna ścieżka przechodząca przez węzły 8 i 9.

Możliwe jest również porównanie ze sobą dyfuzji w obu kierunkach. Wykres 6 przedstawia zależności temperaturowe obu tych współczynników w skali logarytmicznej. Dodatkowo w skali liniowej narysowany jest stosunek współczynników D_x^β/D_y^β będący miarą anizotropii dyfuzji. Dla niskich temperatur stosunek ten jest bliski 1, zatem dyfuzja jest właściwie izotropowa. Jest to zgodne z symulacjami Monte Carlo w [22], gdzie dla temperatury 473 K dyfuzja miała charakter izotropowy.

Jeżeli w wyrażeniach (19) i (20) pominie się wszystkie stałe związane z przeskokami w obszarze struktury dimerów As, wzory te przyjmą postać

$$D_x = 2 \frac{W_{87}W_{89}P_{eq}^8}{W_{87} + 2W_{89}} a^2, \quad (21)$$

$$D_y = 2W_{89}P_{eq}^8 a^2. \quad (22)$$

Odpowiada to uproszczonemu modelowi sieci z [22]. Po wstawieniu wartości wysokości barier

energetycznych z [22] do powyższych wyrażeń otrzymuje się wartości współczynników dyfuzji $D_x = 1,857 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ oraz $D_y = 1,859 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ w porównaniu do wyników symulacji Monte Carlo w [22] $1,74 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ dla kierunku x oraz $1,66 \times 10^{-8} \text{cm}^2/\text{s}$ dla kierunku y.

W celu dokładniejszej analizy ilościowej współczynników dyfuzji zapisuję je, używając parametryzacji

$$D_x = \nu_x e^{-\beta E_A^x}, \quad (23)$$

$$D_y = \nu_y e^{-\beta E_A^y}, \quad (24)$$

gdzie zarówno energie aktywacji E_A , jak i prefaktory ν mogą słabo zależeć od temperatury. Energie aktywacji liczę poprzez zlogarytmowanie obu stron powyższych wyrażeń i obliczenie pochodnej po β . Ponieważ traktuję ν jako niezależne od czasu, w wyniku otrzymuję

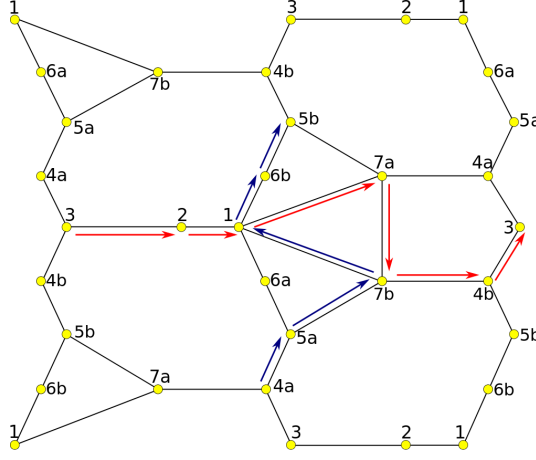
$$E_A = -\frac{\partial \ln D}{\partial \beta}. \quad (25)$$

Zależność energii aktywacji od temperatury jest przedstawiona na wykresie 7. Widać na nim, że wartość energii aktywacji nie zmienia się znacznie w istotnym dla eksperymentu zakresie temperatur. Dla obu kierunków początkową wartością jest 0,72 eV. W kierunku x energia aktywacji zaczyna rosnąć z temperaturą, osiągając swoją maksymalną wartość dla 1000 K, po czym zaczyna maleć. Natomiast E_A^y maleje w całym zakresie temperatur widocznym na rysunku. Pomimo tego, że dyfuzja w kierunku x jest szybsza niż w kierunku y, energia aktywacji będąca wartością efektywnej bariery potencjału jest mniejsza dla kierunku y. Oznacza to, że o wartości współczynników dyfuzji decydują również prefaktory ν przedstawione na rysunku 8. Ich wartości związane są z liczbą możliwych ścieżek dyfuzji w danym kierunku. Nawet jeżeli energia aktywacji w kierunku x jest wyższa, istnieje więcej możliwych ścieżek w kierunku x niż w kierunku y. Przy wysokich temperaturach powoduje to większą anizotropię dyfuzji. Oznacza to, że nie zawsze znalezienie ścieżki dyfuzyjnej jest równoznaczne z wyznaczeniem kierunku najszybszej dyfuzji. Dopiero znajomość pełnego wyrażenia na współczynnik dyfuzji pozwala na określenie jej szybkości i najbardziej efektywnych kierunków.

3.2 Dyfuzja powierzchniowa pojedynczego adatomu Ga na GaAs(001) c(4x4) α

Ułożenie atomów na powierzchni GaAs(001) c(4x4) α jest podobne do tego występującego w fazie β , jednak zamiast trzech dimerów As występują tutaj trzy heterodimery Ga-As [25]. Struktura powierzchni w fazie α jest zatem mniej symetryczna, istnieje tutaj symetria tylko względem osi x. Skutkuje to również asymetrią potencjału energetycznego względem osi y. Adatomy znajdujące się po przeciwnych stronach heterodimeru odczuwają inny potencjał, w związku z czym istnieje więcej typów minimum energii potencjalnej dla atomu Ga niż w przypadku fazy β .

Sieć minimów energetycznych dla atomu Ga na powierzchni GaAs(001) c(4x4) α została przed-



Rysunek 9: Minima potencjału dla atomów Ga na powierzchni GaAs(001) $c(4 \times 4)\alpha$. Oznaczenia węzłów zgodnie z [24].

stawiona na rysunku 9, natomiast kształt potencjału wzdłuż zaznaczonych dróg jest pokazany na rysunku 10. Numeracja węzłów pochodzi z [24]. Wszystkie wartości energii są podane względem węzła o najniższej energii, czyli węzła 2. W sumie jest 11 węzłów, z czego dwa (7a i 7b) znajdują się na heterodimerach, a wszystkie pozostałe pomiędzy nimi.

Prawdopodobieństwo równowagowe obsadzenia węzła α wynosi

$$P_{eq}^{\alpha} = \frac{\rho e^{-\beta E_{\alpha}}}{\sum_{i=1}^7 e^{-\beta E_i}}. \quad (26)$$

Tak samo jak poprzednio każdemu węzłowi przypisuję dwie fazy geometryczne (po jednej dla każdego z dwóch kierunków), od których będzie zależał wektor wariacyjny. Ze względu na symetrię sieci zachodzi $\phi_y^1 = \phi_y^2 = \phi_y^3 = 0$ oraz $\phi_x^a = \phi_x^b$ i $\phi_y^a = -\phi_y^b$ dla węzłów 4, 5, 6 i 7.

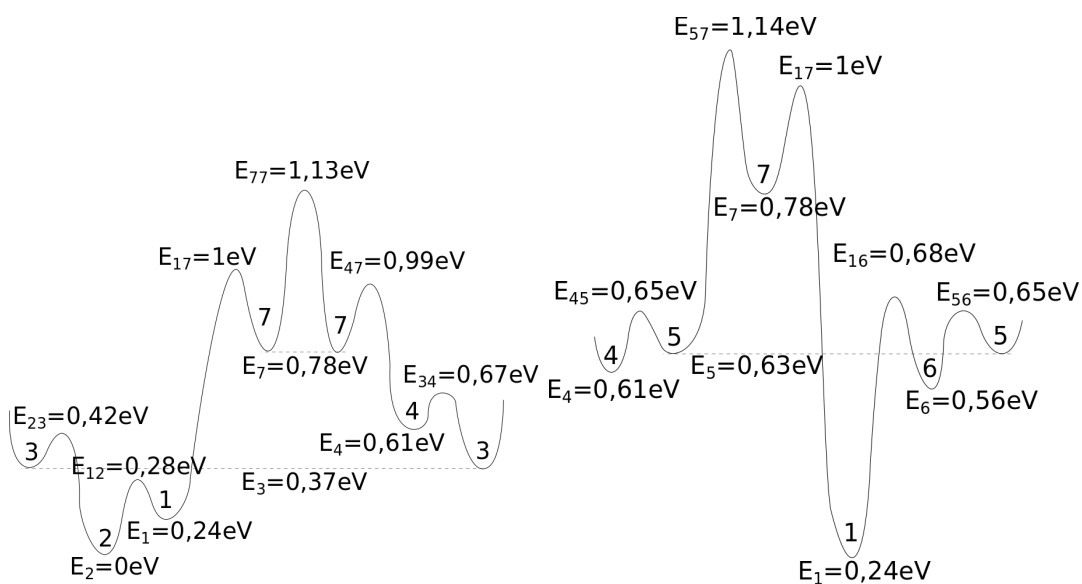
Współczynniki dyfuzji dla obu kierunków wynoszą

$$D_x^{\alpha} = \frac{W_{14}W'_{14}P_{eq}^1 + W_{14}\tilde{W}_{14}P_{eq}^4 + 2W'_{14}\tilde{W}_{14}P_{eq}^4}{2W_{14} + W'_{14} + \tilde{W}_{14}}a^2, \quad (27)$$

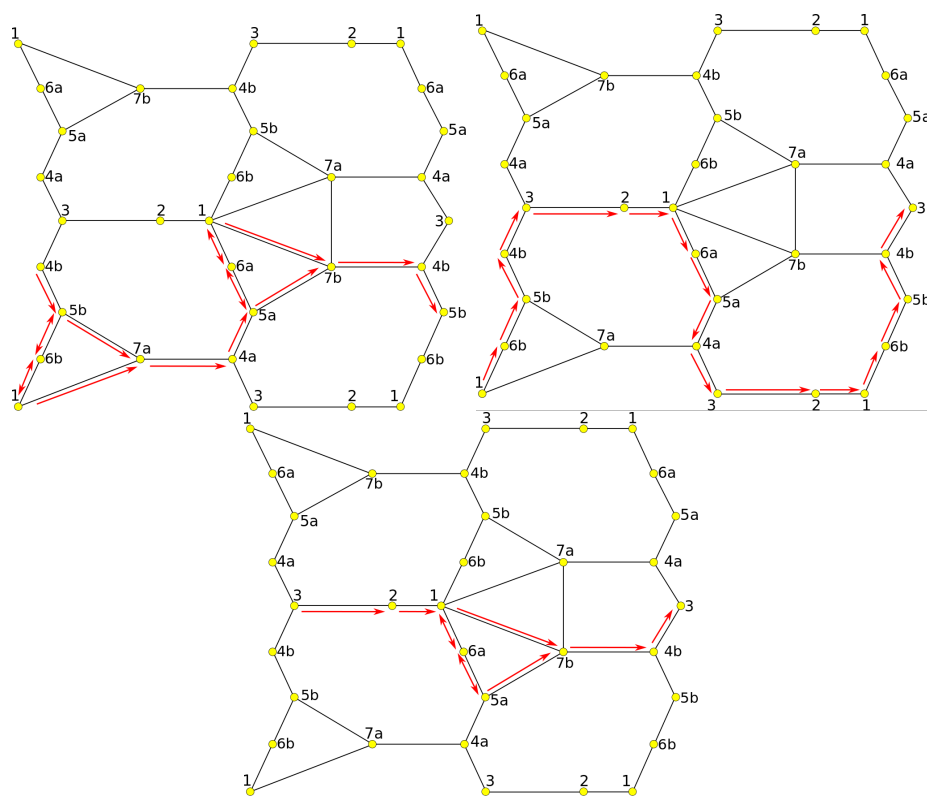
$$D_y^{\alpha} = \frac{W_{14}W''_{14}P_{eq}^1P_{eq}^1 + W_{14}W_{43}P_{eq}^1P_{eq}^4}{W_{14}P_{eq}^1 + W''_{14}P_{eq}^1 + W_{43}P_{eq}^4}a^2, \quad (28)$$

gdzie

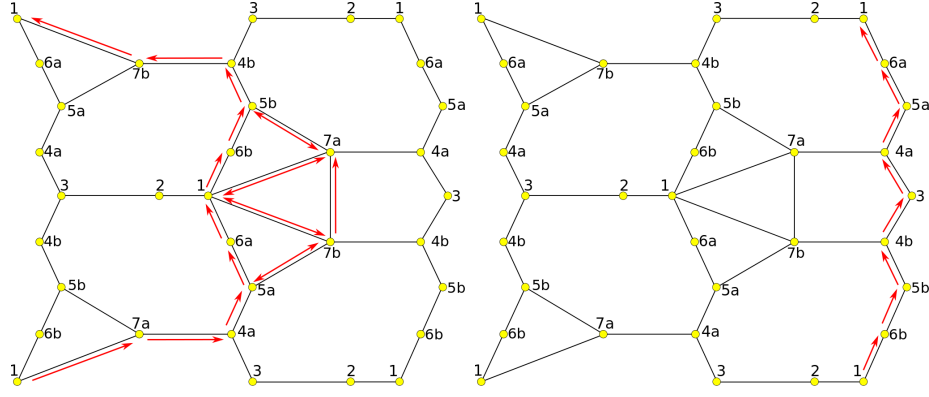
$$\begin{aligned} \frac{1}{W_{14}P_{eq}^1} &= \frac{1}{W_{16}P_{eq}^1} + \frac{1}{W_{65}P_{eq}^6} + \frac{1}{W_{54}P_{eq}^5}, \\ \frac{1}{W'_{14}P_{eq}^1} &= \frac{1}{2W_{17}P_{eq}^1 + 2W_{57}P_{eq}^5} + \frac{1}{2W_{74}P_{eq}^7}, \\ \frac{1}{\tilde{W}_{14}P_{eq}^1} &= \frac{1}{2W_{43}P_{eq}^4} + \frac{1}{W_{32}P_{eq}^3} + \frac{1}{W_{21}P_{eq}^2}, \\ \frac{1}{W''_{14}P_{eq}^1} &= \frac{1}{W_{17}P_{eq}^1 + 2W_{57}P_{eq}^5 + 2W_{77}P_{eq}^7} + \frac{1}{W_{74}P_{eq}^7}. \end{aligned} \quad (29)$$



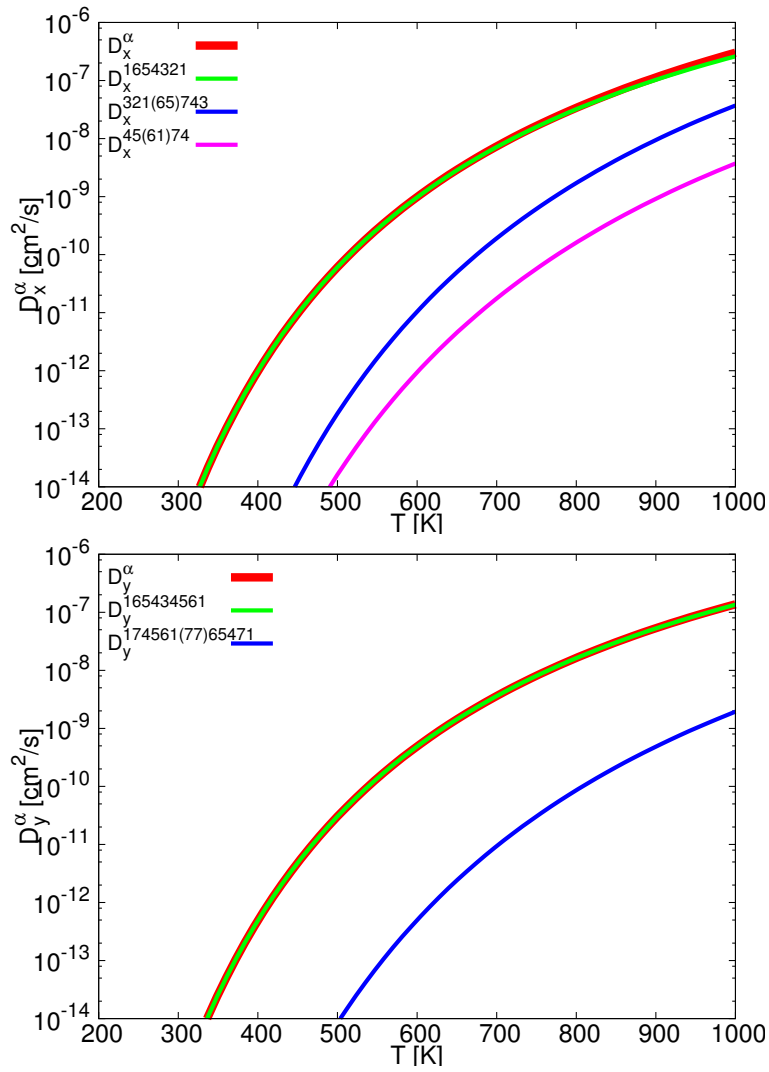
Rysunek 10: Potencjały wzdłuż ścieżek zaznaczonych strzałkami na rysunku 9.



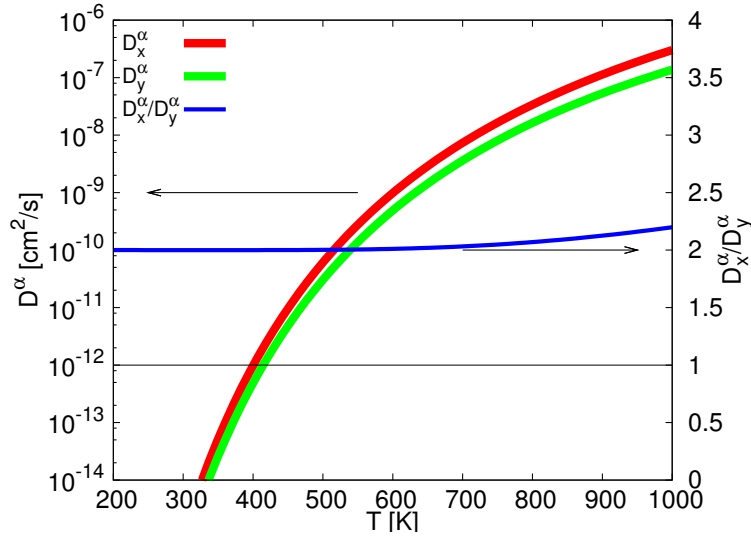
Rysunek 11: Ścieżki dyfuzji na powierzchni GaAs(001) $c(4 \times 4)\alpha$ w kierunku x.



Rysunek 12: Ścieżki dyfuzji na powierzchni GaAs(001) c(4x4) α w kierunku y.



Rysunek 13: Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji D_x i D_y oraz wkładów od poszczególnych ścieżek dla atomu Ga na sieci GaAs(001) c(4x4) α .



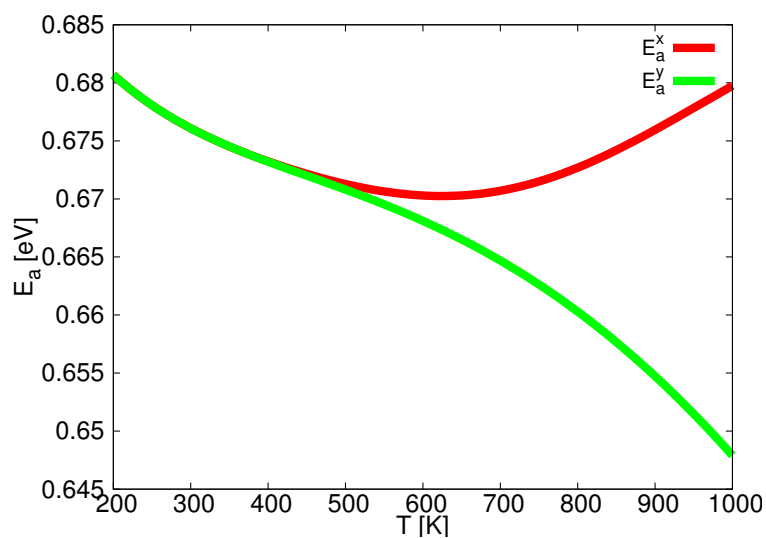
Rysunek 14: Porównanie współczynników dyfuzji D_x^α i D_y^α w funkcji temperatury w skali logarytmicznej. Oś pionowa po prawej stronie przedstawia współczynnik anizotropii dyfuzji D_x/D_y .

W powyższych wyrażeniach wszystkie przeskoki przedstawione na rysunku 9 zostały wzięte pod uwagę, ale dwa z nich, (57) oraz (17), zostały potraktowane tak, jakby oba miały swój początek we wspólnym węźle 1. Jest to przybliżenie związane z tym, że szybkość przeskoku między węzłami 1 i 5 jest dużo większa niż zarówno (57), jak i (17). Wszystkie możliwe ścieżki dyfuzyjne odpowiadające kolejnym członom w wyrażeniach (27) i (28) przedstawione są na rysunkach 11 oraz 12.

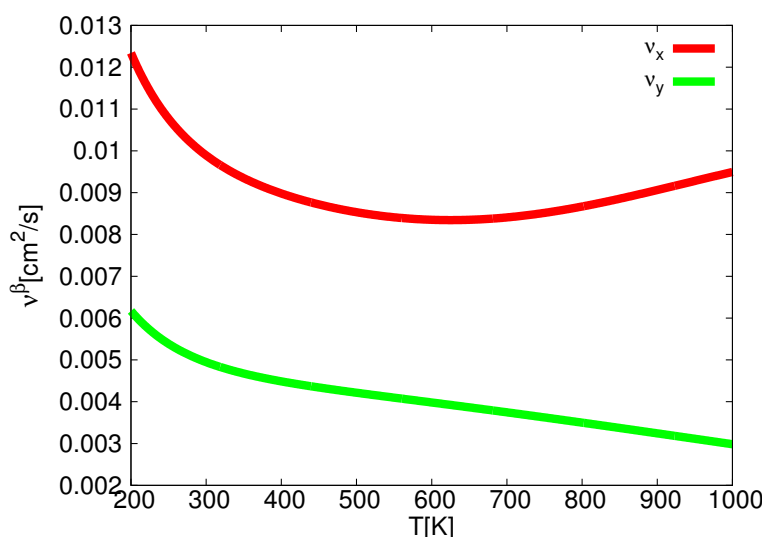
Istnieją trzy możliwe ścieżki dyfuzyjne w kierunku x oraz dwie w kierunku y. Ich poszczególne wkłady do współczynników dyfuzji oraz całkowite współczynniki pokazane są na wykresie 13 w funkcji temperatury. Dla obu kierunków najszybsze ścieżki przechodzą wzdłuż rowków na powierzchni i nie wchodzą na wznórza z dimerami. W kierunku x dyfuzja odbywa się głównie wzdłuż dwóch ścieżek. Ważniejsza z nich przechodzi przez rowek, druga natomiast przez dimery. Obie te ścieżki zostały zidentyfikowane w [24] na podstawie wartości barier energetycznych dla kolejnych przeskoków. Najszybsza ścieżka w kierunku y przechodzi przez węzły (16543) i stanowi ona zdecydowanie największy wkład do D_y w całym zakresie badanych temperatur.

Na wykresie 14 przedstawiono oba współczynniki dyfuzji w zależności od temperatury oraz ich wzajemny stosunek. Widać, że w przeciwieństwie do sieci GaAs(001) c(4x4) β anizotropia dyfuzji występuje w całym zakresie temperatur. Już w niskich temperaturach współczynnik D_x jest dwa razy większy niż D_y . Współczynnik anizotropii D_x/D_y rośnie wraz z temperaturą, osiągając 2,2 dla 1000 K. Oznacza to, że symetria sieci ma istotny wpływ na anizotropię dyfuzji.

Tak jak poprzednio liczę również efektywną energię aktywacji oraz efektywne prefaktory. Ich zależności od temperatury przedstawiono na wykresach 15 i 16. Tutaj również energia aktywacji ma wyższą wartość dla kierunku o szybszej dyfuzji, czyli dla kierunku x. Tak samo jak poprzednio jest to spowodowane większą liczbą ścieżek dyfuzyjnych w kierunku x niż w kierunku y, co jest odzwierciedlone w różnicy między prefaktorami dla tych kierunków.



Rysunek 15: Zależność energii aktywacji od temperatury dla powierzchni GaAs(001) c(4x4) α .



Rysunek 16: Zależność efektywnego prefaktora od temperatury dla powierzchni GaAs(001) c(4x4) α .

3.3 Podsumowanie

Obliczyłem współczynniki dyfuzji atomu Ga na sieci GaAs(001) w dwóch różnych rekonstrukcjach c(4x4), oznaczonych jako β i α . Stosując metodę wariacyjną i opierając się na obliczeniach *ab initio* [23, 24] potencjału energetycznego, znalazłem tensor dyfuzji dla tych układów wyrażony poprzez poszczególne stałe przeskoku atomu między sąsiednimi położeniami na sieci. W użytych tutaj współrzędnych przestrzennych tensor ten posiada tylko elementy diagonalne. Związane są one z ruchem atomu Ga odpowiednio wzdłuż (x) i w poprzek (y) dimerów znajdujących się na sieci. Dla obu rekonstrukcji dyfuzja jest większa w kierunku x. Na sieci β jest ona izotropowa w niskich temperaturach, w wyższych jednak pojawia się anizotropia. Natomiast na sieci α anizotropia dyfuzji występuje w całym badanym zakresie temperatur i jest ona większa niż na sieci β .

Na podstawie otrzymanych wyników obliczyłem dodatkowo efektywną energię aktywacji na dyfuzję atomu Ga. Jej wartość jednak nie decyduje całkowicie o szybkości dyfuzji, ponieważ istotne jest również, jak wiele jest możliwych ścieżek, wzdłuż których cząstka może dyfundować. Dla obu rekonstrukcji GaAs(001) c(4x4) energia aktywacji jest większa w kierunku o większym współczynniku dyfuzji, ponieważ kierunek ten charakteryzuje się większą liczbą ścieżek, co odzwierciedla wartość prefektora ν .

Nie istnieje wiele wyników eksperymentalnych pomiarów współczynników dyfuzji atomu Ga na sieciach GaAs(001) c(4x4). Sieci te były badane metodą dyfrakcji wysokoenergetycznych elektronów (RHEED) [26]. Badania te wskazują na wzrost współczynnika dyfuzji spowodowany przemianą strukturalną, co zostało omówione w pracy [27]. Jest to jakościowo zgodne z wynikami otrzymanymi powyżej. Istnieją również wyniki symulacji Monte Carlo [22, 27]. Zgadza się one co do rzędu wielkości z wynikami otrzymanymi w niniejszym rozdziale.

Znajomość współczynników dyfuzji na powierzchniach o konkretnych orientacjach krystalograficznych pozwala na analizę wzrostu kryształu w odpowiadających im kierunkach. Zależność anizotropii dyfuzji od temperatury wyjaśnia obserwowaną zmianę charakteru dyfuzji w różnych temperaturach.

4 Dyfuzja monomerów i dimerów Cu na sieciach Cu(111) oraz Ag(111)

Przy wzroście warstw krystalicznych istotną rolę odgrywa często nie tylko dyfuzja powierzchniowa pojedynczych cząstek, ale także cząstek złożonych, czyli klastrów. Dyfuzja dimerów, trimerów ma znaczący wpływ na formowanie się wysp na powierzchniach krystalicznych [28, 29, 30, 31]. Na powierzchniach metalicznych również dyfuzja większych klastrów może być istotna dla wzrostu kolejnych warstw krystalicznych [30, 31].

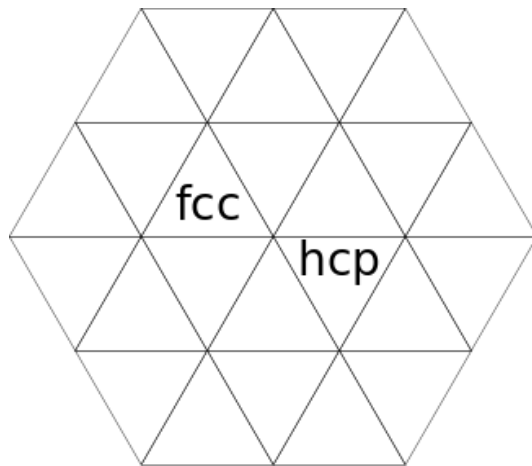
Poniżej liczę współczynniki dyfuzji monomerów oraz dimerów Cu na sieciach Cu(111) oraz Ag(111) [32]. Pozwala to na porównanie dynamiki układu homoepitaksjalnego z heteroepitaksjalnym dla tego samego adatomu. Układy te były badane doświadczalnie [33, 34, 35]. Tak jak poprzednio wykorzystuję do tego celu metodę wariacyjną. Bez większych zmian można ją stosować również do zagadnienia dyfuzji klastrów. Dla każdego przeskoku badam zmianę położenia środka masy dimeru, a następnie w analogiczny sposób wykorzystuję metodę wariacyjną.

Zarówno miedź, jak i srebro krystalizują w sieci regularnej powierzchniowo centrowanej (fcc). Powierzchnie (111) tej sieci zawierają dwa rodzaje węzłów: fcc i hcp uporządkowane w taki sposób, jak to zostało przedstawione na rysunku 17. Stałe sieci wynoszą $4,09\text{\AA}$ dla srebra i $3,61\text{\AA}$ dla miedzi. Ta różnica związana jest z oddziaływaniami między atomami podłoża i ma wpływ na kształt potencjału dla zaadsorbowanych atomów miedzi na powierzchni.

Potencjał energetyczny dla monomerów i dimerów Cu na powierzchni Cu(111) został obliczony w artykule [36], natomiast na powierzchni Ag(111) w pracy [37]. Wyniki tych obliczeń wykorzystuję w celu otrzymania analitycznych wyrażeń na współczynniki dyfuzji. Ze względu na symetrię badanych sieci względem obrotu o kąt $\frac{2\pi}{3}$ dyfuzja musi mieć charakter izotropowy, a zatem dla każdego przypadku będzie opisana za pomocą tylko jednego współczynnika.

Pojedynczy adatom może zajmować na sieci pozycję fcc lub hcp. Różnią się one położeniem atomów w podłożu, a zatem również wiązaniami, które atomy te tworzą z zaadsorbowanym na powierzchni atomem Cu. Jednak zarówno według obserwacji doświadczalnych [33, 34, 35], jak i obliczeń teoretycznych [36, 37], różnica między energiami wiązania w obu tych położeniach jest niewielka, rzędu kilku meV. Dotyczy to zarówno sieci Cu(111), jak i Ag(111).

Oprócz pojedynczych adatomów możliwe jest również występowanie na tych powierzchniach stabilnych dimerów. Dimery są cząstkami składającymi się z dwóch związanych ze sobą atomów. Ruch dimerów Cu na powierzchni Cu(111) został zaobserwowany doświadczalnie [33, 34]. Zachowują się one jak stabilne cząstki mogące dyfundować. Dla powierzchni Cu(111) rozpad dimeru Cu na dwa atomy nigdy nie został zaobserwowany ani w doświadczeniu ani w symulacji. Bariera energetyczna dla takiego procesu została oszacowana na 450 meV [36], a zatem znacznie wyżej niż dla większości możliwych przeskoków dimeru. Natomiast dla powierzchni Ag(111) tymczasowy rozpad dimeru został zaobserwowany w symulacjach dynamiki molekularnej w temperaturze 700 K [37]. Sugeruje to, że bariera dla rozpadu dimeru na powierzchni Ag(111) jest mniejsza w stosunku do powierzchni Cu(111). Rozpad ten miał jednak charakter tymczasowy i po kilku pikosekundach



Rysunek 17: Sieć fcc(111) z dwoma możliwymi minimami potencjału.

atomy ponownie połączyły się w dimer. Zatem na obu powierzchniach w doświadczalnym zakresie temperatur dimery będą traktowane jako stabilne cząstki, nigdy nie ulegające rozpadowi.

Pełny stan dimeru opisany jest poprzez podanie położenia obu cząstek składowych. Zgodnie z obliczeniami struktury energetycznej [36, 37] dimer Cu może w ogólności występować w czterech różnych ze względu na wartość energii stanach. Dodatkowo, ze względu na symetrię względem obrotu sieci o kąt $\frac{2\pi}{3}$ każdy z tych stanów posiada trzy odmiany różniące się od siebie wzajemną orientacją kątową. Łącznie daje to 12 różnych stanów dimeru Cu, które zostały przedstawione na rysunku 18. Oznaczenia po lewej stronie rysunku odnoszą się do położenia poszczególnych cząstek dimeru w sieci. f oznacza położenie fcc, natomiast h oznacza hcp. Zatem w stanach ff obie cząstki znajdują się w położeniach fcc, natomiast w stanach hh przebywają one w położeniach hcp. Istnieją również dwa rodzaje stanów, w którym cząstki zajmują różne od siebie położenia. Są to stany sfh i lfh. Różnią się one jednak odległością między cząstkami tworzącymi dimer. Stan sfh występuje tylko na powierzchni Ag(111).

W przypadku sieci Ag(111) rozważano, czy stany sfh oraz lfh są rzeczywiście minimami energetycznymi czy jedynie stanami metastabilnymi [37]. Według obliczeń *ab initio* są one położone tylko kilka meV niżej niż bariery na przeskok do stanów ff i hh, a ponadto energia potencjalna wokół stanów sfh i lfh jest prawie płaska. W artykule [37] są one traktowane jako minima energetyczne i z tego powodu tak również będą traktowane w niniejszej pracy. W przeciwnym razie należałoby obliczyć ponownie strukturę energetyczną z uwzględnieniem przejść, które pomijają stany sfh i lfh.

4.1 Dyfuzja monomeru

Struktura potencjału energetycznego widzianego przez monomer Cu jest taka sama zarówno dla sieci Cu(111), jak i Ag(111). W tych samych miejscach występują minima energetyczne oraz bariery między nimi. Jedyna różnica dotyczy konkretnych wartości energii. Z tego powodu można wyprowadzić wyrażenia na współczynniki dyfuzji w przypadku ogólnym, a następnie podstawić konkretne wartości wysokości barier energetycznych dla obu sieci.

Zarówno z eksperymentów [33, 34, 35], jak i obliczeń *ab initio* [36, 37] wynika, że na obu sieciach dimery są trochę bardziej stabilne w położeniu fcc niż hcp. Różnica między energiami wiązania w tych położeniach wynosi 5 meV na sieci Cu(111) i 6 meV na Ag(111). Bariera energetyczna na przeskoku z pozycji fcc do hcp jest równa 41 meV na sieci Cu(111) i 75 meV na sieci Ag(111). Bariery na przeskoku w drugą stronę wynoszą odpowiednio 36 meV i 69 meV. Wartości te zostaną użyte przy liczeniu współczynnika dyfuzji. Ze względu na symetrię układu wszystkie fazy geometryczne w formule wariacyjnej są równe $\vec{0}$. Współczynnik dyfuzji jest wtedy sumą dwóch członów, z których każdy jest związany z jednym rodzajem przeskoku. Ostatecznie można to zapisać w postaci

$$D = \frac{a^2}{2} \frac{W_{fcc \rightarrow hcp} W_{hcp \rightarrow fcc}}{W_{fcc \rightarrow hcp} + W_{hcp \rightarrow fcc}} \quad (30)$$

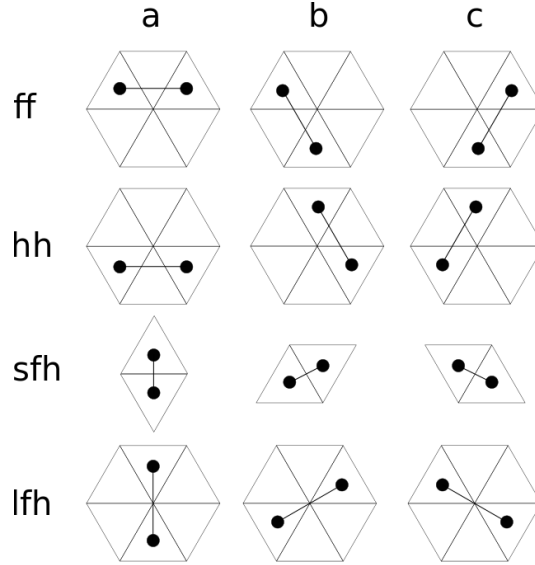
Parametr a w powyższym wyrażeniu jest stałą sieci powierzchni, na której odbywa się dyfuzja. Stała ta jest równa długości wiązania między atomami Cu lub Ag tworzącymi kryształ i jest związana z objętościową stałą sieci A poprzez relację $a = \frac{A\sqrt{2}}{2}$, co daje $a_{Cu} = 2,55\text{\AA}$ dla sieci Cu(111) oraz $a_{Ag} = 2,89\text{\AA}$ dla Ag(111).

Wyrażenie (30) jest identyczne ze współczynnikiem dyfuzji w jednym wymiarze dla cząstki poruszającej się w potencjale dwóch ułożonych naprzemiennie barier energetycznych. Zależności temperaturowe współczynników dyfuzji dla obu sieci są przedstawione na wykresach na rysunku 19. Widać na nich, że dyfuzja na sieci Ag(111) jest trochę wolniejsza niż na Cu(111). Tak samo, jak w poprzednim rozdziale przyjmuję, że lokalnie współczynnik dyfuzji można zapisać jako $D = D_0 \exp(-\beta E_a)$ i liczę efektywną energię aktywacji jako $E_a = -\frac{\partial \ln D}{\partial \beta}$. Dla monomeru jest ona równa

$$E_a = \frac{W_{fcc \rightarrow hcp} \Delta E_{hcp \rightarrow fcc} + W_{hcp \rightarrow fcc} \Delta E_{fcc \rightarrow hcp}}{W_{fcc \rightarrow hcp} + W_{hcp \rightarrow fcc}} \quad (31)$$

Zależność energii aktywacji od temperatury jest przedstawiona na rysunku 20. Na wykresach tych widać, że na obu powierzchniach energia aktywacji jest prawie w całym zakresie temperatur stała. W niskich temperaturach jest ona równa co do wartości wyższej z dwóch barier potencjału. Wraz ze wzrostem temperatury energia aktywacji zaczyna spadać i staje się równa uśrednionej wysokości obu barier. Dla Cu(111) energia aktywacji spada z 41 meV do 39 meV. Jest to bliskie wartości 37 ± 5 meV otrzymanej w eksperymencie [35]. Dla Ag(111) obliczona tutaj wartość energii aktywacji wynosi 75 meV w niskich temperaturach i spada do 72 meV w porównaniu z doświadczalną wartością 65 ± 9 meV [33].

Oprócz efektywnej energii aktywacji możliwe jest również obliczenie efektywnego prefaktora $D_0 = D \exp(\beta E_a)$. Jego zależność od temperatury jest pokazana na wykresach 21. Dla obu powierzchni prefaktory dla niskich temperatur szybko opadają, osiągając stałą wartość około 100 K.



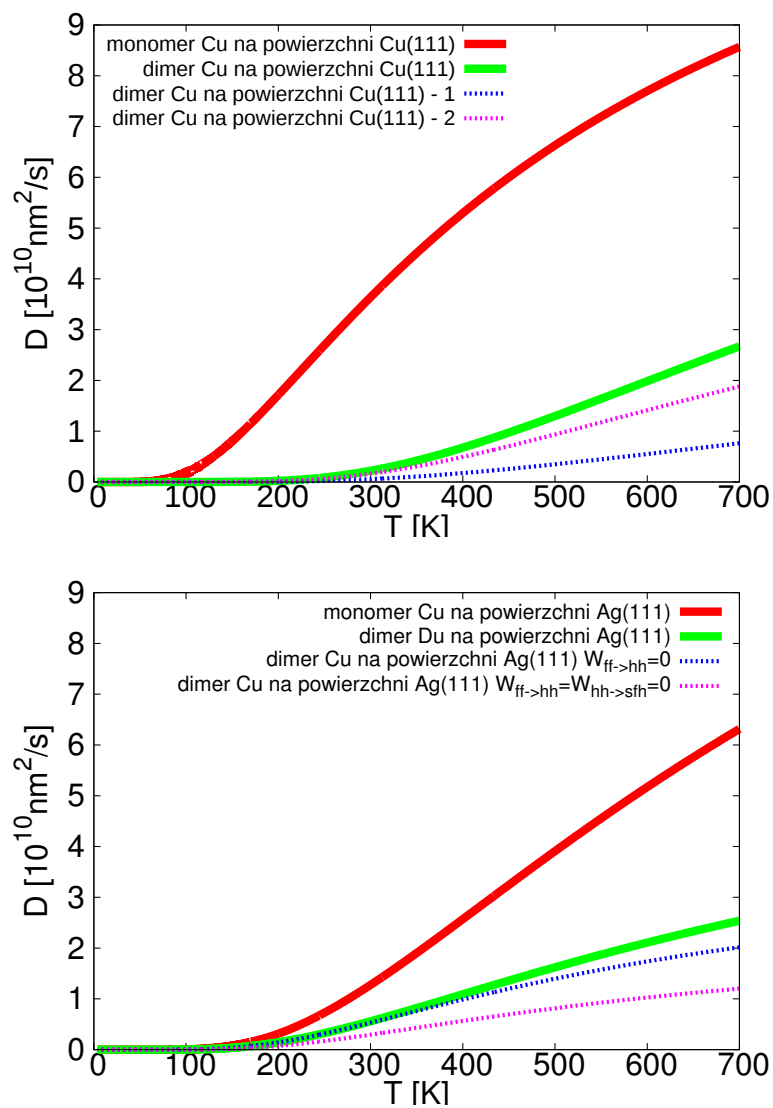
Rysunek 18: Możliwe konfiguracja dimeru Cu na sieciach Cu(111) oraz Ag(111).

4.2 Dyfuzja dimeru

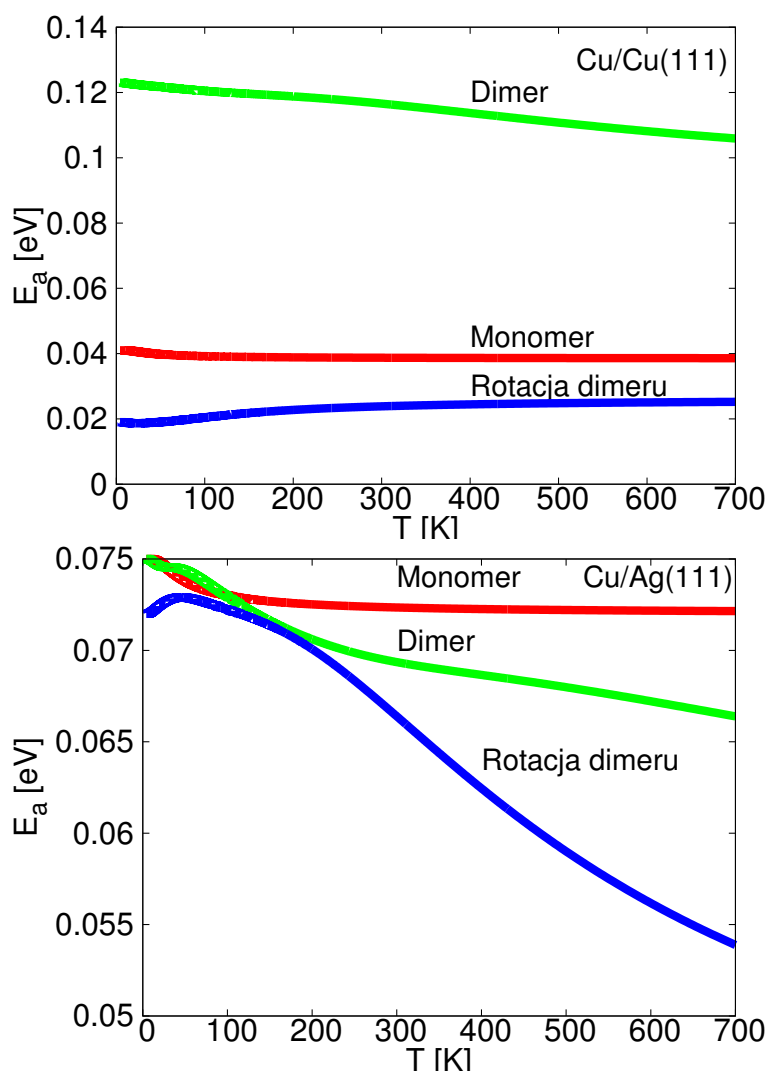
Ruch dimeru Cu na powierzchniach fcc(111) jest znacznie bardziej skomplikowany niż ruch monomeru. Dla pojedynczego dimeru istnieją cztery możliwe konfiguracje: ff, hh, sfh oraz lfh. Różnią się one rodzajem węzłów zajmowanych przez poszczególne atomy tworzące dimer, a także odległością między tymi atomami, co jest istotne przy rozróżnianiu konfiguracji sfh i lfh. Dodatkowo każda z tych konfiguracji występuje w trzech odmianach różniących się orientacją kątową na sieci. Wszystkie możliwe położenia dimeru Cu na sieci fcc(111) zostały przedstawione na rysunku 18. Mapy przeskoków między poszczególnymi konfiguracjami są jednak bardzo skomplikowane i różnią się znacząco dla sieci Cu i Ag. Z tego powodu zostaną one omówione oddzielnie w następnych podrozdziałach. Wartości odpowiednich minimów energetycznych i barier między nimi zostały wzięte z pracy [36] (dla Cu(111)) oraz z pracy [37] (dla Ag(111)).

4.2.1 Dimer Cu na sieci Cu(111)

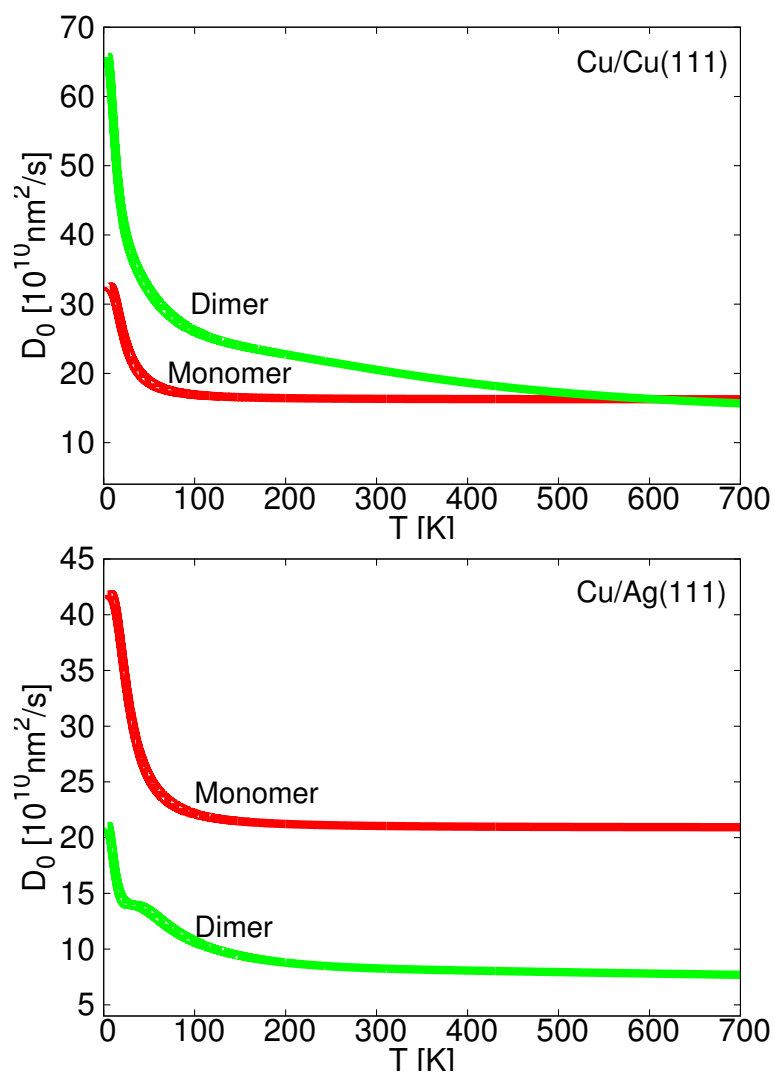
Na sieci Cu(111) dimer Cu może występować w jednym z trzech stanów równowagowych: ff, hh i lfh [35, 36]. Konfiguracja sfh ze względu na zbyt dużą wartość energii nie występuje na tej sieci. Wartości energii poszczególnych stanów dimeru oraz barier między nimi zostały obliczone w artykule [36]. Schemat wszystkich możliwych przeskoków między tymi stanami został przedstawiony na rysunku 22. Żółtymi kółkami zaznaczono położenia środka masy dimeru w minimach potencjału, natomiast liniami możliwe przejścia między tymi stanami. Wszystkie konfiguracje lfh z różnymi indeksami dolnymi mają to samo położenie środka masy, jednak dla przejrzystości zostały one narysowane na schemacie oddzielnie. Czarne linie reprezentują przejścia wewnątrzkomórkowe, ograniczone do skończonego obszaru na powierzchni. Przerywana linia między położeniami ff a hh oznacza, że przejście to odbywa się bezpośrednio między tymi stanami, nie przechodząc przez



Rysunek 19: Zależność temperaturowa współczynników dyfuzji oraz wkładów od poszczególnych ścieżek dla monomeru i dimeru Cu na sieciach Cu(111) (górny wykres) i Ag(111) (dolny wykres). $\nu = 10^{13}/s$.



Rysunek 20: Energia aktywacji dla dyfuzji monomeru i dimeru Cu na sieciach Cu(111) (górny wykres) i Ag(111) (dolny wykres) jako funkcja temperatury.



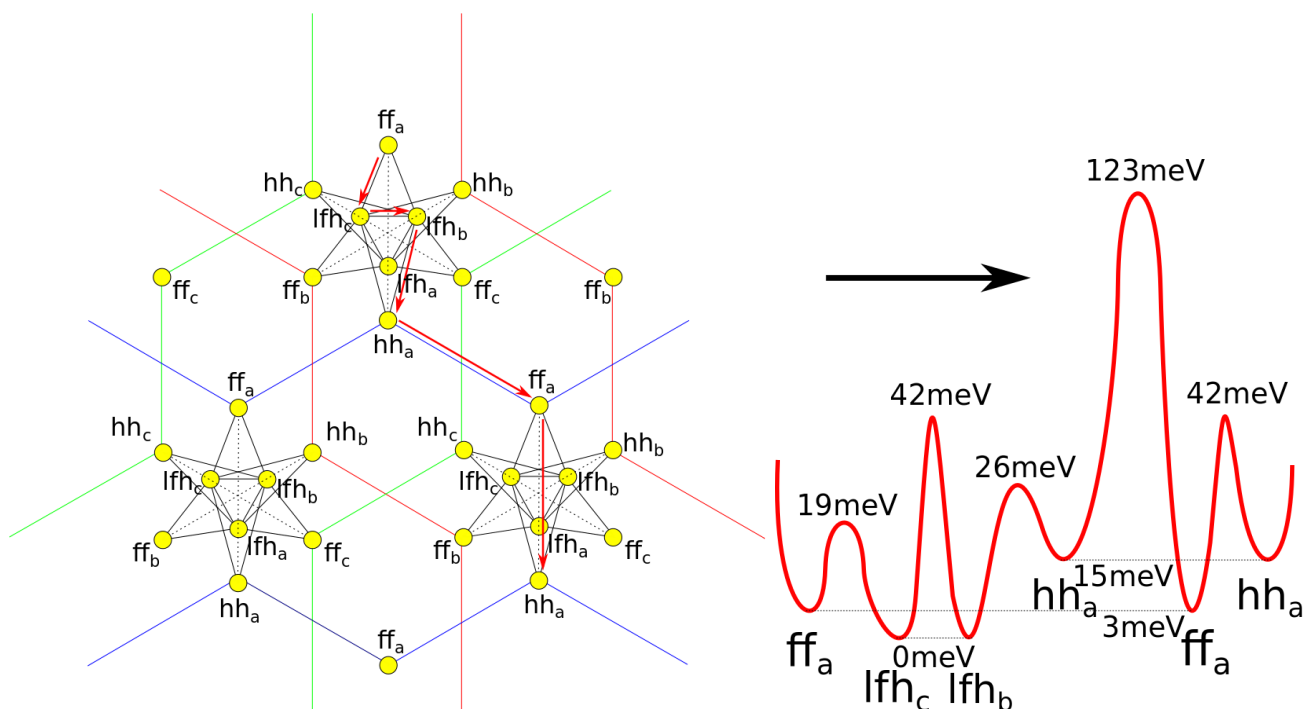
Rysunek 21: Efektywny prefaktor dla dyfuzji monomeru i dimeru Cu na sieciach Cu(111) (górny wykres) i Ag(111) (dolny wykres) jako funkcja temperatury.

położenie lfh. Z kolei niebieskie, czerwone i zielone linie reprezentują przejścia międzykomórkowe w trzech różnych kierunkach. Za ich pomocą możliwy jest ruch dimeru po całej powierzchni kryształu, bez ograniczenia do jednej komórki elementarnej. Przebieg potencjału energetycznego wzdłuż zaznaczonej na rysunku 22 czerwonymi strzałkami ścieżki został przedstawiony obok schematu przeskoków. Ścieżka ta przeprowadza dimery z jednej komórki elementarnej do drugiej, mijając wszystkie możliwe bariery w układzie. Każda pojedyncza komórka elementarna jest widoczna na schemacie na rysunku 22 w postaci gwiazdy. Przeskoki między różnymi komórkami mają wyższą barierę energetyczną niż przeskoki wewnątrz nich. W obliczeniach uwzględniam wszystkie przeskoki wewnątrzkomórkowe opisane w [36] oraz najszybszy przeskok międzykomórkowy, czyli uzgodniony przeslizg dimeru między położeniami ff i hh o barierze energetycznej 120 meV. Realizacja tego konkretnego przeskoku jest pokazana w górnej części rysunku 23 oraz porównana z przeskakiem wewnątrzkomórkowym między węzłami tego samego typu, leżącymi jednak wewnątrz tej samej komórki. Widać tutaj zasadniczą różnicę między przeskokami wewnątrzkomórkowymi a międzykomórkowymi. Bariery energetyczne na pozostałe przeskoki zachodzące między komórkami mają znacznie wyższą barierę energetyczną, co oznacza, że są znacznie mniej prawdopodobne. Z tego powodu nie są one uwzględnione w obliczeniach.

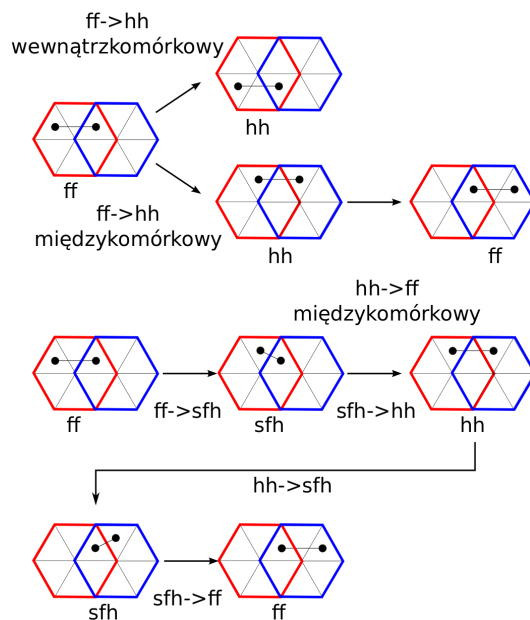
Szybkość przeskoku międzykomórkowego będzie oznaczona jako $V_{ff \rightarrow hh}$, natomiast przeskoków wewnątrzkomórkowych jako $W_{ff \rightarrow hh}$, $W_{ff \rightarrow lfh}$, $W_{hh \rightarrow lfh}$ i $W_{lfh \rightarrow lfh}$. Symbole z tyldą oznaczają stałe przeskoku pomnożone przez odpowiednie prawdopodobieństwa równowagowe obsadzenia węzła, z którego odbywa się wyskok, na przykład $\tilde{V}_{ff \rightarrow hh} = P_{eq}^{ff} V_{ff \rightarrow hh}$. Ta notacja będzie stosowana w całym rozdziale.

Ze schematu wynika, że sieć posiada trzy osie symetrii, przechodzące odpowiednio przez położenia a, b i c. Stany, których symbole różnią się tylko indeksem dolnym mają taką samą energię potencjalną, takich samych sąsiadów wraz z odpowiadającymi im barierami energetycznymi o identycznej wysokości. Aby zastosować metodę wariacyjną należy przypisać każdemu ze stanów układu pewien parametr wariacyjny. Ponieważ stan układu jest opisany w pełni przez podanie położenia dimeru, należy przypisać każdemu takiemu położeniu fazę geometryczną. Ponieważ dyfuzja odbywa się w dwóch wymiarach, faza ta będzie miała postać wektora o dwóch składowych. Można go sparametryzować za pomocą części radialnej i części kątowej, czyli $\vec{\delta} = \delta_r(\cos \delta_\phi, \sin \delta_\phi)$. Konkretna postać tej fazy powinna odzwierciedlać wszystkie symetrie układu. Przykładowo, w dowolnej komórce elementarnej przez wszystkie położenia oznaczone indeksem a przechodzi oś symetrii równoległa do kierunku y. W związku z tym $\delta_\phi^a = \frac{\pi}{2}$, czyli $\vec{\delta}^a = \delta_r^a(0, 1)$. Analogicznie, dla położenia b oraz c składowe kątowe będą wynosić odpowiednio $\frac{7\pi}{6}$ i $\frac{11\pi}{6}$. Oznacza to, że jedynymi parametrami wariacyjnymi będą części radialne, to znaczy δ_r^{ff} , δ_r^{hh} i δ_r^{lfh} . Od tej pory będę pomijać indeks dolny r.

Tak zdefiniowane fazy wstawiam do formuły wariacyjnej i poprzez różniczkowanie minimalizuję otrzymane wyrażenie względem parametrów wariacyjnych. Otrzymany współczynnik dyfuzji



Rysunek 22: Schemat przeskoków dimeru Cu na sieci Cu(111) wraz z przebiegiem potencjału wzdłuż zaznaczonej ścieżki.



Rysunek 23: Realizacja przeskoków wewnątrzkomórkowych i międzykomórkowych między położeniami ff i hh na powierzchni Cu(111) (góra) i Ag(111) (dół).

dimeru Cu na powierzchni Cu(111) wynosi

$$D = \frac{3}{4}a^2\tilde{V}_{ff\rightarrow hh}\left\{1 + 3\left[\tilde{W}_{ff\rightarrow hh}(\tilde{W}_{ff\rightarrow lfh} + \tilde{W}_{hh\rightarrow lfh}) + 2\tilde{W}_{ff\rightarrow lfh}\tilde{W}_{hh\rightarrow lfh}\right] \times \left[(\tilde{W}_{ff\rightarrow hh} + 2\tilde{V}_{ff\rightarrow hh})(\tilde{W}_{ff\rightarrow lfh} + \tilde{W}_{hh\rightarrow lfh}) + 2\tilde{W}_{ff\rightarrow lfh}\tilde{W}_{hh\rightarrow lfh}\right]^{-1}\right\}. \quad (32)$$

Wyrażenie to jest sumą dwóch członów posiadających wspólny czynnik $\tilde{V}_{ff\rightarrow hh}$. Oznacza to, że przeskok międzykomórkowy $ff \rightarrow hh$ związany z tą stałą jest niezbędny dla zajścia procesu dyfuzyjnego. Dyfuzja z udziałem wyłącznie tego przeskoku jest możliwa i odpowiada ona ruchowi wzdłuż niebieskich, czerwonych i zielonych linii na rysunku 22. Jest ona reprezentowana przez pierwszy składnik sumy we współczynniku dyfuzji (32) równy $\frac{3}{4}a^2\tilde{V}_{ff\rightarrow hh}$. Drugi składnik tej sumy ma jednak istotny wpływ na całkowitą wartość współczynnika dyfuzji. Jest on wyrażony przez pozostałe stałe i odpowiada dyfuzji za pośrednictwem wewnątrzkomórkowych przeskoków. Należy podkreślić, że przeskoki te nie są w stanie samodzielnie wywołać dyfuzji dimeru. Pozwalają one jednak na pominięcie niektórych międzykomórkowych przeskoków $ff \rightarrow hh$, od których są znacznie szybsze i w ten sposób przyczyniają się do wyraźnego wzrostu współczynnika dyfuzji. Oba sposoby dyfuzji są pokazane w górnej części rysunku 24, natomiast na wykresie na rysunku 19 przedstawiony jest całkowity współczynnik dyfuzji, jak również jego składowe odpowiadające obu tym ścieżkom. Widać, że dyfuzja z udziałem przeskoków wewnątrzkomórkowych jest znacznie większa niż za pośrednictwem wyłącznie przeskoków międzykomórkowych.

Należy również zwrócić uwagę, że w wyrażeniu (32) nie występuje stała przeskoku $\tilde{W}_{lfh\rightarrow lfh}$. Związane jest to z tym, że przeskok ten powoduje jedynie obrót dimeru bez zmiany położenia środka masy. Możliwe jest jednak obliczenie rotacyjnego współczynnika dyfuzji. Przez analogię do współczynnika dyfuzji translacyjnej (2) jest on zdefiniowany jako

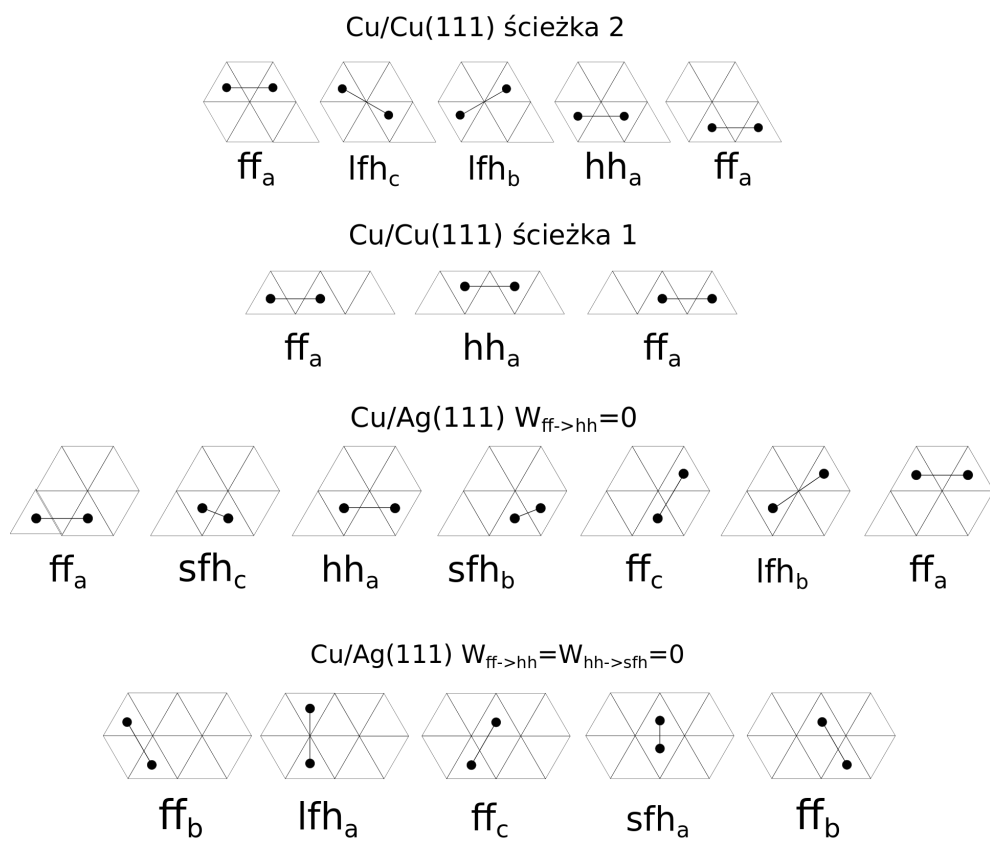
$$D_r = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{2t} \langle \theta^2 \rangle, \quad (33)$$

czyli zamiast położenia środka masy $\vec{r}$ występuje orientacja kątowa dimeru θ . Pozwala to na zastosowanie metody wariacyjnej w takiej samej postaci w celu obliczenia rotacyjnego współczynnika dyfuzji. Należy wprowadzić tutaj fazy geometryczne sprzężone z kątem θ . Wszystkie one są jednak równe 0, ponieważ na sieci występuje symetria ze względu na obrót dimeru o kąt $\frac{2\pi}{3}$. Po wykonaniu odpowiednich obliczeń otrzymujemy wartość rotacyjnego współczynnika dyfuzji

$$D_r = \frac{\pi^2}{18}(\tilde{W}_{ff\rightarrow lfh} + \tilde{W}_{hh\rightarrow lfh} + 2\tilde{W}_{lfh\rightarrow lfh}). \quad (34)$$

Jest ona po prostu sumą trzech stałych przeskoku. Oznacza to, że dyfuzja rotacyjna może zachodzić równolegle za pomocą każdej ze ścieżek reprezentowanych przez te przeskoki. Wkład przeskoku $lfh \rightarrow lfh$ jest dwukrotnie większy niż $ff \rightarrow lfh$ i $hh \rightarrow lfh$. Związane jest to z tym, że przeskok ten powoduje obrót dimeru o dwa razy większy kąt niż pozostałe przeskoki.

Na rysunku 19 widać, że dyfuzja dimeru jest znacznie wolniejsza niż dyfuzja monomeru. Bezpo-



Rysunek 24: Różne ścieżki dyfuzji dimeru Cu na sieci Cu(111) (góra) i Ag(111) (dół).

średnie porównanie współczynników dyfuzji translacyjnej i rotacyjnej nie jest możliwe ze względu na różne wymiary tych wartości. Można jednak pomnożyć współczynnik dyfuzji rotacyjnej przez kwadrat połowy długości dimeru $d^2/4$. Uzyskana w ten sposób wartość jest związana z ruchem jednego z atomów dimeru. Na rysunku 25 jest przedstawiona zależność tak zdefiniowanej wielkości od temperatury. Dyfuzja rotacyjna dimeru jest zatem porównywalna co do wartości z dyfuzją monomeru oraz jest większa niż dyfuzja translacyjna dimeru. Potwierdza to niezależność obu rodzajów dyfuzji dimeru na tej sieci. Tak samo jak w przypadku monomerów, dla dyfuzji dimerów również obliczyłem wartości energii aktywacji. Są one przedstawione na rysunku 20. Wyrażenie na energię aktywacji rotacji dimeru ma postać

$$E_a = \frac{[(E_{ff} + \Delta E_{ff \rightarrow lfh})\tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + (E_{hh} + \Delta E_{hh \rightarrow lfh})\tilde{W}_{hh \rightarrow lfh} + 2(E_{lfh} + \Delta E_{lfh \rightarrow lfh})\tilde{W}_{lfh \rightarrow lfh}]}{(\tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + \tilde{W}_{hh \rightarrow lfh} + 2\tilde{W}_{lfh \rightarrow lfh})} - \langle E \rangle, \quad (35)$$

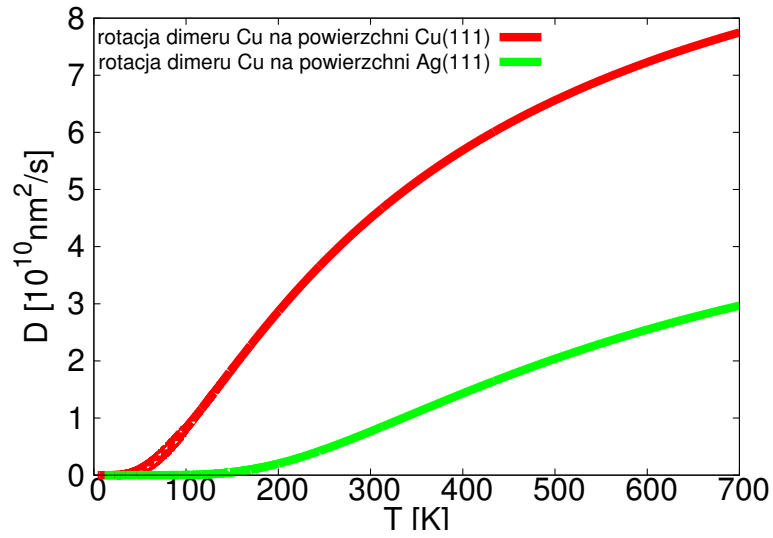
gdzie

$$\langle E \rangle = \frac{E_{ff} \exp(-\beta E_{ff}) + E_{hh} \exp(-\beta E_{hh}) + E_{lfh} \exp(-\beta E_{lfh})}{\exp(-\beta E_{ff}) + \exp(-\beta E_{hh}) + \exp(-\beta E_{lfh})} \quad (36)$$

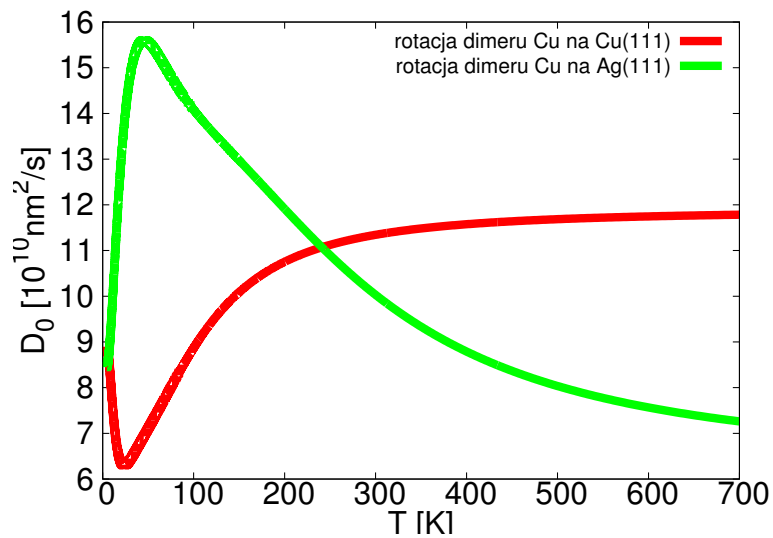
jest średnią energią dimeru w warunkach równowagi termodynamicznej. Pierwszy człon w (35) równy jest ważonej średniej arytmetycznej z wartości energii w punktach siodłowych potencjału energetycznego, w którym porusza się dimer. Drugi człon jest natomiast równy średniej energii dimeru w danej temperaturze. Na wykresie na rysunku 20 widać, że translacyjny ruch dimeru ma najwyższą energię aktywacji, natomiast dla ruchu rotacyjnego jest ona niższa nawet od energii aktywacji dyfuzji monomeru. Zatem na ruch dyfuzyjny dimeru Cu po sieci Cu(111) składa się głównie jego ruch obrotowy, podczas gdy ruch środka masy odbywa się z dużo mniejszym prawdopodobieństwem. Rotacja dimeru odbywa się za pomocą przeskoków wewnątrzkomórkowych i energia aktywacji tego ruchu w niskich temperaturach wynosi 20 meV w porównaniu z pomiarami doświadczalnymi 18 ± 3 meV [35]. Energia aktywacji dyfuzji monomeru mieści się pomiędzy wartościami dla ruchu translacyjnego i obrotowego dimeru. Efektywne prefaktory dla ruchu translacyjnego (rysunek 21) oraz obrotowego (rysunek 26) dimeru również zależą od temperatury. Widać, że w przypadku ruchu translacyjnego prefaktor dla dimeru jest większy niż dla monomeru, oba jednak maleją, osiągając tę samą stałą wartość w wysokich temperaturach. Natomiast dla ruchu obrotowego prefaktor na początku szybko rośnie wraz z temperaturą, osiągający maksimum w ok. 50 K, po czym maleje w wyższych temperaturach.

4.2.2 Dimer Cu na sieci Ag(111)

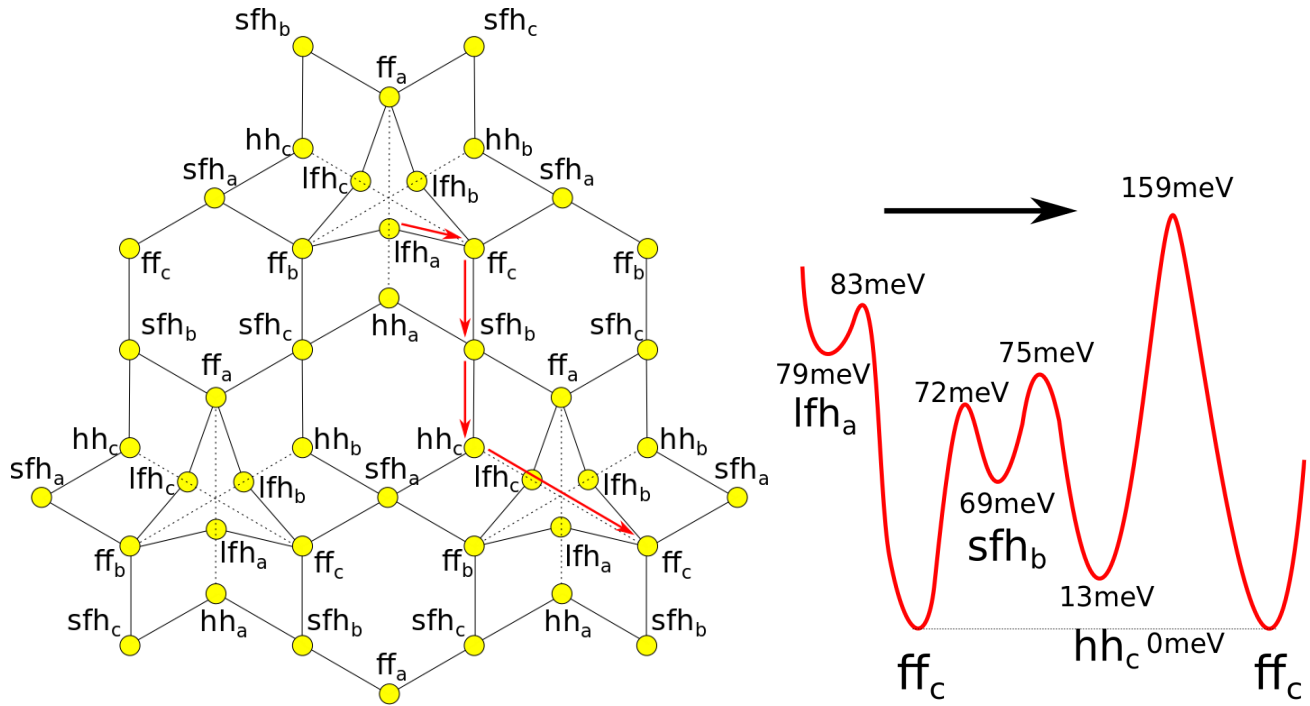
W odróżnieniu od sieci Cu(111) na sieci Ag(111) dimer Cu może występować dodatkowo w stanie sfh. Jest to konfiguracja, w której jeden atom dimeru obsadza położenie fcc, a drugi hcp, natomiast odległość między nimi jest niższa niż w przypadku pozostałych konfiguracji (rysunek 18). Zgodnie z [37] możliwe są cztery rodzaje przeskoków między różnymi stanami dimeru Cu na



Rysunek 25: Współczynniki dyfuzji rotacyjnej dimeru Cu na sieci Cu(111) (góra) i Ag(111) (dół) jako funkcje temperatury; $\nu = 10^{13}/\text{s}$.



Rysunek 26: Efektywne prefaktory dyfuzji rotacyjnej dimeru Cu na sieci Cu(111) (góra) i Ag(111) (dół) jako funkcje temperatury; $\nu = 10^{13}/\text{s}$.



Rysunek 27: Schemat przeskoków dimeru Cu na sieci Ag(111) wraz z przebiegiem potencjału wzdłuż zaznaczonej ścieżki.

Ag(111). Geometria tych przeskoków jest zupełnie inna niż w przypadku sieci Cu(111) i dlatego dyfuzja na powierzchni Ag(111) wymaga odrębnej analizy. Mapa energetycznych minimów układu wraz z przeskokami między nimi jest pokazana na rysunku 27. Obejmuje ona trzy sąsiadujące ze sobą komórki elementarne układu. Po prawej stronie rysunku przedstawiony jest kształt potencjału energetycznego wzdłuż zaznaczonej ścieżki, prowadzącej przez wszystkie możliwe przeskoki. Tak samo jak w przypadku sieci Cu(111), trzy różniące się orientacją kątową stany lfl mają wspólne położenie środka masy, natomiast linia przerywana oznacza bezpośrednie przejście między stanami ff i hh .

Należy podkreślić kilka różnic między omawianym tutaj przypadkiem heteroepitaksjalnym a przypadkiem homoepitaksjalnym rozważanym w poprzednim podrozdziale. Jak już zostało wspomniane powyżej, na sieci Ag(111) istnieje dodatkowe położenie dimeru oznaczone jako sfl . Przeskoki z udziałem tego położenia zastępują bezpośredni międzykomórkowy przeskoc dimeru między stanami ff i hh występujący na sieci Cu (rysunek 23). Istnienie dodatkowego węzła powoduje, że jest więcej możliwości ruchu dimeru. Z węzła sfl dimer może przeskoczyć albo do jednego z dwóch położen ff albo do jednego z dwóch hh . Inaczej niż w przypadku sieci Cu, nie da się jednoznacznie określić, które przeskoki na tej sieci są wewnątrzkomórkowe, a które międzykomórkowe. Nie ma tutaj również połączeń między hh i lfl oraz między różnymi położeniami lfl .

Ponownie stosuję metodę wariacyjną w celu obliczenia współczynnika dyfuzji. Przypisuję każdemu z węzłów fazę geometryczną i po wstawieniu ich do formuły wariacyjnej minimalizuję wzglę-

dem nich otrzymane wyrażenie. W rezultacie otrzymujemy współczynnik dyfuzji w postaci

$$\begin{aligned}
D = & 3a^2 \{ \tilde{W}_{ff \rightarrow hh} \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}) + \frac{1}{2} \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow hh} \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \\
& + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}) + \frac{1}{4} (\tilde{W}_{ff \rightarrow sfh}^2 + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}^2) \} \\
& / \{ 2 \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow hh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}) + \tilde{W}_{ff \rightarrow hh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow sfh}^2 + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}^2 \\
& + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}) + \frac{3}{2} \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}^2 \}. \quad (37)
\end{aligned}$$

Powyższe wyrażenie jest dosyć skomplikowane, jednak można odczytać z niego pewne ogólne właściwości dyfuzji dimeru Cu na tej sieci. Przede wszystkim, w odróżnieniu od sieci Cu(111), dyfuzja dimeru na sieci Ag(111) z udziałem tylko jednego rodzaju przeskoku nie jest możliwa. Potrzebne są co najmniej dwa różne przeskoki, aby dimer mógł dyfundować. Jednak również nie każda para przeskoków gwarantuje występowanie dyfuzji. Przeskoki $ff \rightarrow lfh$ i $hh \rightarrow sfh$, nie mające ze sobą wspólnych położeń dimeru, nie są w stanie wywołać dyfuzji bez udziału innych przeskoków. Jeżeli poszczególne składniki w liczniku wyrażenia (37) potraktuje się jako wkłady od poszczególnych ścieżek dyfuzji, okazuje się, że najważniejszym przeskakiem jest przeskok $ff \rightarrow sfh$. Występuje on prawie we wszystkich ścieżkach dyfuzyjnych.

Ponieważ przeskok $ff \rightarrow hh$ jest najmniej prawdopodobny ze wszystkich, mogę uprościć wyrażenie, przyjmując $\tilde{W}_{ff \rightarrow hh} = 0$. Otrzymujemy wtedy

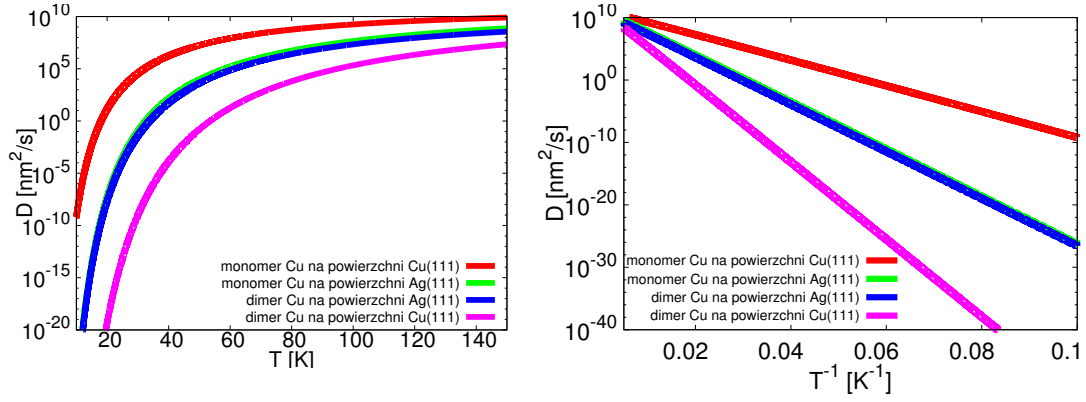
$$D = 3a^2 \frac{\tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh})}{3 \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + 4 \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} (\tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh})}. \quad (38)$$

W wyrażeniu tym występują trzy składniki, z których każdy jest związany z pewnym rodzajem ruchu dimeru. Środkowy człon odpowiada za tzw. ruch zygzakowaty, zaobserwowany doświadczalnie [33] i przedstawiony na samym dole rysunku 24. Składa się on z następujących po sobie przeskoków $ff \rightarrow sfh$ i $ff \rightarrow lfh$. Odpowiadający mu współczynnik dyfuzji wynosi (po podstawieniu $\tilde{W}_{hh \rightarrow sfh} = 0$)

$$D = \frac{3}{4} a^2 P_{ff}^{eq} \frac{W_{ff \rightarrow sfh} W_{ff \rightarrow lfh}}{W_{ff \rightarrow sfh} + W_{ff \rightarrow lfh}}. \quad (39)$$

Jest to po prostu dyfuzja przez dwie bariery potencjału. Na dolnym wykresie na rysunku 19 została przedstawiona temperaturowa zależność całkowitego współczynnika dyfuzji dimeru Ag na Cu(111), jak również jego przybliżonej wartości (38) i wartości dla samego ruchu zygzakowatego (39). Na rysunku 24 przedstawione są różne możliwe ruchy dyfuzyjne dimeru. Jak widać, oprócz zaobserwowanego w eksperymentach ruchu zygzakowatego istotną rolę odgrywają również inne rodzaje ruchu, które w ogólności mogą być dosyć skomplikowane.

Energia aktywacji dyfuzji dimeru jest przedstawiona na dolnym wykresie na rysunku 20. Jej zależność od temperatury jest bardziej złożona niż w przypadku monomeru, co odzwierciedla również bardziej złożoną strukturę potencjału energetycznego dla dimeru. W niskich temperaturach energia aktywacji jest równa 75 meV w porównaniu do wartości 73 meV uzyskanej w doświadczeniu



Rysunek 28: Współczynniki dyfuzji w skali logarytmicznej w funkcji temperatury (po lewej stronie) i odwrotności temperatury (po prawej stronie) dla monomerów i dimerów Cu na sieciach Cu(111) i Ag(111) w niskich temperaturach. Krzywe są opisane od góry do dołu. $\nu = 10^{13}/\text{s}$.

[33] i w obliczeniach dynamiki molekularnej [37]. Do 100 K energia aktywacji dla dimerów jest trochę wyższa niż dla monomerów, jednak powyżej 100 K zaczyna ona szybko maleć, osiągając w bardzo wysokich temperaturach ok. 67 meV, podczas gdy energia aktywacji dla dimerów utrzymuje się na poziomie 72 meV prawie w całym zakresie temperatur. Z drugiej strony, efektywny prefaktor przedstawiony na wykresie na rysunku 21 jest w przypadku powierzchni Ag znacznie większy dla monomeru. Powoduje to, że również współczynnik dyfuzji monomeru jest większy w całym zakresie pomimo, że energia aktywacji dyfuzji dimeru w wysokich temperaturach jest niższa. Widać tu różnicę w stosunku do sieci Cu, gdzie współczynnik dyfuzji monomeru jest również większy pomimo, że wartość prefaktora jest wyższa dla dimeru. Dzieje się tak z powodu odpowiednio niższej energii aktywacji dla dyfuzji monomeru.

Wszystkie współczynniki dyfuzji dla obu sieci zostały przedstawione w skali logarytmicznej na rysunku 28 w funkcji temperatury oraz w funkcji odwrotności temperatury. Wykresy obejmują zakres niskich temperatur, czyli do 150 K. Widać na nich, że w tym zakresie wartości współczynników dyfuzji monomeru i dimeru na Ag(111) są do siebie zbliżone. Natomiast na sieci Cu(111) dyfuzja monomeru jest znacznie szybsza niż dimeru, nawet w niskich temperaturach. W funkcji odwrotności temperatury wszystkie krzywe stają się liniami prostymi o współczynniku nachylenia proporcjonalnym do energii aktywacji. W tym zakresie nie widać jednak żadnej zależności nachylenia prostych od temperatury.

Współczynnik dyfuzji rotacyjnej dimeru Cu na sieci Ag(111) wynosi

$$D_r = \frac{\pi^2}{18}(\tilde{W}_{ff \rightarrow lfh} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sfh} + \tilde{W}_{hh \rightarrow sfh}). \quad (40)$$

Jest to po prostu suma trzech różnych stałych przeskoku. Nie występuje tutaj stała przeskoku $ff \rightarrow hh$, ponieważ, w przeciwieństwie do pozostałych przeskoku, nie powoduje on obrotu dimeru. W odróżnieniu od dyfuzji translacyjnej dyfuzja rotacyjna może zachodzić z udziałem tylko jednego przeskoku. Jest to zgodne z bezpośrednią analizą ruchu dimeru na sieci. Na rysunku 25

przedstawiona jest wartość współczynnika dyfuzji rotacyjnej pomnożonego przez kwadrat połowy długości dimeru. Widać na nim, że w niskich temperaturach dyfuzja rotacyjna dimeru Cu jest znacznie wolniejsza na Ag(111) niż na Cu(111) i wartość jej współczynnika jest zbliżona do dyfuzji translacyjnej na Ag(111).

Energia aktywacji dyfuzji rotacyjnej wynosi

$$E_a = [(E_{ff} + \Delta E_{ff \rightarrow lf h})\tilde{W}_{ff \rightarrow lf h} + (E_{ff} + \Delta E_{ff \rightarrow sf h})\tilde{W}_{ff \rightarrow sf h} + (E_{hh} + \Delta E_{hh \rightarrow sf h})\tilde{W}_{hh \rightarrow sf h}] / [\tilde{W}_{ff \rightarrow lf h} + \tilde{W}_{ff \rightarrow sf h} + \tilde{W}_{hh \rightarrow sf h}] - \langle E \rangle, \quad (41)$$

gdzie $\langle E \rangle$ oznacza średnią energię dimeru w stanie równowagi.

Ponieważ istnieją trzy równoległe ścieżki dyfuzji rotacyjnej, dimer może wybrać dowolną z nich niezależnie. W niskich temperaturach energia aktywacji związana z tym ruchem wynosi 72 meV, co jest równe wysokości bariery na przeskok $ff \rightarrow sf h$. Jest to przeskok o najniższym punkcie siodłowym między położeniami dimeru. Bariera na przeskok $hh \rightarrow sf h$ jest jeszcze niższa, jednak konfiguracja hh jest położona 13 meV wyżej niż ff i w rezultacie odpowiedni punkt siodłowy leży wyżej niż ten dla przeskoku $ff \rightarrow sf h$. Wraz ze wzrostem temperatury, energia aktywacji na początku nieznacznie rośnie, osiągając 73 meV w 50 K. Dzieje się tak z powodu większego wkładu pozostałych przeskoków. Potem jednak dimer zyskuje coraz większą energię, w rezultacie czego energia aktywacji maleje, osiągając

$$E_a^\infty = \frac{2E_{ff} + \Delta E_{ff \rightarrow lf h} + \Delta E_{ff \rightarrow sf h} + E_{hh} + \Delta E_{hh \rightarrow sf h}}{3} - \frac{E_{ff} + E_{hh} + E_{sf h} + E_{lf h}}{4} \approx 36 \text{ meV} \quad (42)$$

w granicy nieskończonej temperatury.

Temperaturowa zależność prefaktora dyfuzji rotacyjnej jest przedstawiona na rysunku 26. Różni się ona od dyfuzji rotacyjnej na Cu, jak również od dyfuzji translacyjnej. Na początku szybko rośnie, osiągając dla 50 K maksimum wynoszące ponad $6 \cdot 10^{12}/s$. Jest to wartość prawie dwukrotnie większa od tej w temperaturze 0 K. Następnie prefaktor maleje, tak samo jak w przypadku dyfuzji translacyjnej.

Różne zachowania energii aktywacji i prefaktorów w funkcji temperatury dla obu typów dyfuzji (translacyjnej i rotacyjnej) spowodowane są inną geometrią przeskoków. Dyfuzja translacyjna ma charakter bardziej szeregowy, co oznacza, że monomer lub dimer musi pokonać kilka barier energetycznych, aby mógł dyfundować. Jest to szczególnie widoczne w przypadku monomeru, który dyfunduje przez dwie bariery potencjału. Natomiast charakter dyfuzji rotacyjnej jest bardziej równoległy. Dimer może dyfundować jedną z kilku niezależnych ścieżek.

4.3 Podsumowanie

Przy użyciu metody wariacyjnej zbadałem ruch dyfuzyjny monomerów i dimerów miedzi na powierzchniach Cu(111) i Ag(111). Sieci krystaliczne obu tych metali mają strukturę regularną

powierzchniowo centrowaną, różnią się natomiast stałą sieci. Powoduje to, że atomy zaadsorbowane na każdej z tych dwóch powierzchni poruszają się w innym potencjale energetycznym pochodzącym od atomów podłoża. Ze względu na symetrię względem obrotu o kąt $\frac{2\pi}{3}$ obu powierzchni dyfuzja zarówno monomerów, jak i dimerów ma charakter izotropowy.

Pojedyncze atomy miedzi poruszają się w potencjale o minimach energetycznych i barierach energetycznych położonych w analogicznych miejscach na obu sieciach. W rezultacie współczynnik dyfuzji pojedynczego atomu ma identyczną postać w obu tych przypadkach. Różnica dotyczy natomiast konkretnych wartości odpowiednich barier potencjału, czyli również stałych przeskoku. Dyfuzja jest szybsza na sieci Cu(111), ponieważ bariery potencjału są niższe.

Dla dimerów sytuacja jest jednak bardziej złożona. Istnieje znacznie więcej możliwych konfiguracji dimeru, jak również przejść między nimi. Prawie w całym zakresie temperatur dyfuzja dimeru jest szybsza na sieci Ag(111) niż na Cu(111), jednak dla bardzo wysokich temperatur ta relacja zostaje odwrócona.

5 Dyfuzja kolektywna nieoddziałujących cząstek na sieciach anizotropowych

Często w przypadku dyfuzji na powierzchni kryształu istotny jest ruch nie tylko pojedynczej cząstki, ale również zespołu cząstek jako całości. Dzieje się tak w przypadku dużej koncentracji cząstek, kiedy konieczne jest uwzględnienie korelacji zachodzących między ich położeniami. W ogólnym przypadku cząstki mogą ze sobą oddziaływać, co wpływa również na ich stan równowagi termodynamicznej. Odpowiedni współczynnik dyfuzji staje się wtedy funkcją nie tylko temperatury, ale również koncentracji dyfundujących cząstek. Jeżeli jednak wszystkie węzły adsorpcyjne na sieci mają identyczną głębokość i oddziaływanie dotyczy tylko blokowania obsadzenia węzła przez więcej niż jedną cząstkę, współczynnik dyfuzji kolektywnej nie zależy od koncentracji i jest równy współczynnikowi dyfuzji pojedynczej cząstki [38].

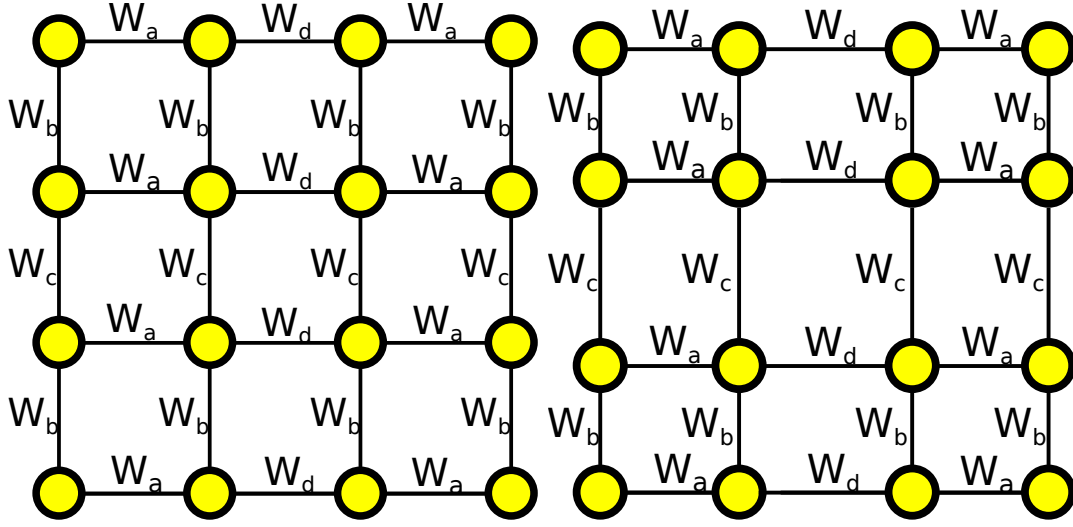
W niniejszym rozdziale liczę współczynniki dyfuzji kolektywnej dla różnych rodzajów sieci o symetrii regularnej i heksagonalnej [39]. Porównuję dyfuzję na sieciach o tej samej symetrii, ale różnych stałych przeskoku pomiędzy poszczególnymi węzłami. Konkretnie wartości tych stałych zależą od potencjału energetycznego, który może się zmieniać na przykład w wyniku rekonstrukcji sieci [40, 41], obecności domieszek [42], defektów [43], innych adatomów [44, 45] lub naprężeń wewnątrz kryształu [46, 47]. W ogólności może to prowadzić do anizotropowej dyfuzji, czyli o współczynniku dyfuzji zależnym od kierunku.

5.1 Związek dyfuzji kolektywnej z dyfuzją pojedynczej cząstki

Potencjał energetyczny na sieciach rozważanych w tym rozdziale charakteryzuje się występowaniem dołków o takiej samej głębokości. Różne są natomiast bariery energetyczne między nimi. W takim przypadku i dodatkowo przy założeniu wykluczania wielokrotnego obsadzenia dołków można pokazać, że współczynnik dyfuzji kolektywnej równy jest współczynnikowi dyfuzji jednej cząstki [38]. Tak jak poprzednio współczynniki dyfuzji liczę za pomocą metody wariacyjnej. Ponownie zaczynam od równania Master (8), którego obie strony sumuję po takich mikrostanach $\{c\}$, w których pewien wybrany węzeł $\mathbf{i}$ jest obsadzony. Z drugiej strony, jedyne nieznikające elementy $W(\{c\}, \{c'\})$ to te, które odpowiadają za przeskoczenie cząstki do sąsiedniego węzła. Po wysumowaniu po wszystkich mikrostanach $\{c'\}$ pozostają jedynie elementy $W(\{c\}, \{c'\}) = W(\mathbf{i}, \mathbf{j})$, gdzie $\mathbf{j}$ jest położeniem węzła sąsiadującego z $\mathbf{i}$. Wtedy równanie Master można zapisać w postaci

$$\frac{d}{dt}\rho_{\mathbf{i}}(t) = \sum_{\langle \mathbf{j} \rangle} [W_{\mathbf{j},\mathbf{i}}P(n_{\mathbf{j}}, 1 - n_{\mathbf{i}}, t) - W_{\mathbf{i},\mathbf{j}}P(n_{\mathbf{i}}, 1 - n_{\mathbf{j}}, t)], \quad (43)$$

gdzie $\rho_{\mathbf{i}}(t)$ jest prawdopodobieństwem znalezienia cząstki w węźle $\mathbf{i}$, natomiast $P(n_{\mathbf{j}}, 1 - n_{\mathbf{i}}, t)$ jest prawdopodobieństwem obsadzenia węzła $\mathbf{j}$ przy jednoczesnym braku cząstki w węźle $\mathbf{i}$. Sumowanie przebiega po wszystkich sąsiadach węzła $\mathbf{i}$. Ponieważ obsadzenie i brak obsadzenia tego samego



Rysunek 29: Stałe przeskoku na pierwszej sieci o symetrii regularnej oraz sieć odkształcona przy konkretnym wyborze wartości tych stałych.

węzła są zdarzeniami wzajemnie się wykluczającymi, spełnione są tożsamości

$$\begin{aligned} P(n_j, 1 - n_i, t) + P(n_j, n_i, t) &= \rho_j(t), \\ P(n_i, 1 - n_j, t) + P(n_i, n_j, t) &= \rho_i(t). \end{aligned} \quad (44)$$

Po skorzystaniu z tych tożsamości, a także z relacji $W_{ij} = W_{ji}$, spełnionej dla układu o identycznej głębokości wszystkich dołków, można zapisać równanie Master w formie

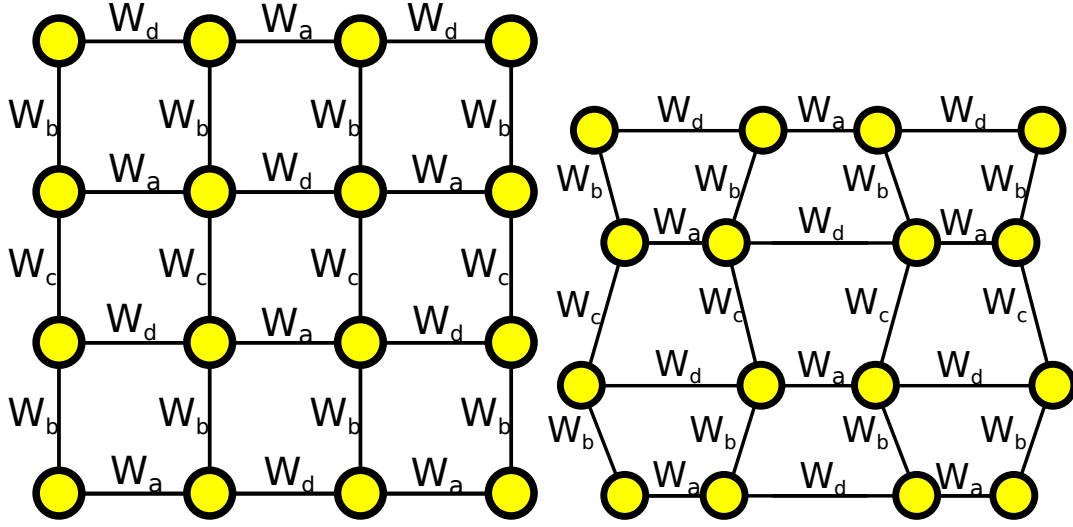
$$\frac{d}{dt} \rho_i(t) = \sum_{\langle j \rangle} W_{ij} [\rho_j(t) - \rho_i(t)]. \quad (45)$$

Równanie to opisuje ewolucję prawdopodobieństwa obsadzenia węzła i w czasie. Zostało ono wyprowadzone dla przypadku wielu cząstek na sieci, jednak jest ono również słuszne dla dyfuzji pojedynczej cząstki.

5.2 Współczynniki dyfuzji na sieciach regularnych

Rozważam dyfuzję kolektywną cząstek na dwóch sieciach regularnych o różnym układzie stałych przeskoku między węzłami. Każda z tych sieci może odpowiadać innej rekonstrukcji, jeżeli założymy, że wartości stałych przeskoku zmieniają się wraz z odległością między poszczególnymi węzłami.

Na początku analizuję dyfuzję na sieci regularnej, w której stałe przeskoku są ułożone naprzemiennie zarówno w kierunku x , jak i y (rysunek 29). W sumie są cztery różne stałe, po dwie w każdym z kierunków. Prawa strona rysunku 29 przedstawia możliwe odkształcenie sieci, które doprowadziłoby do takiego układu stałych przeskoku przy odpowiednim wyborze ich wartości. Po zastosowaniu metody wariacyjnej otrzymuję następujące ogólne wyrażenia na współczynniki



Rysunek 30: Stałe przeskoku na drugiej sieci o symetrii regularnej oraz sieć odkształcona przy konkretnym wyborze wartości tych stałych.

dyfuzji

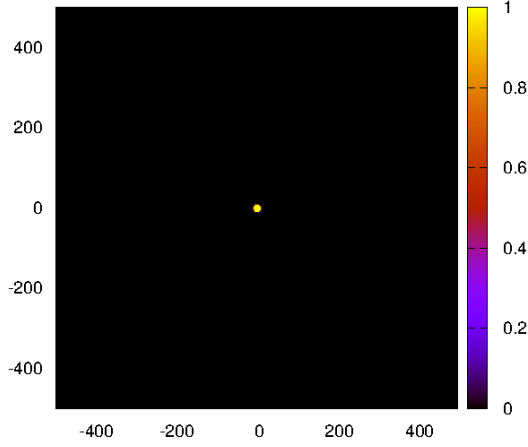
$$\begin{aligned} D_{xx} &= \frac{2W_a W_d}{W_a + W_d}, \\ D_{yy} &= \frac{2W_b W_c}{W_b + W_c}. \end{aligned} \quad (46)$$

W tym przypadku oba kierunki dyfuzji są od siebie niezależne i odpowiednie wyrażenia na współczynniki dyfuzji są identyczne jak w przypadku jednowymiarowej dyfuzji przez dwie bariery potencjału.

Następnie rozważam sieć o geometrii przeskoków przedstawionej na rysunku 30. Stałe przeskoku ponownie ułożone są w sposób naprzemienny w obu kierunkach, jednak tym razem w co drugim rzędzie są one przesunięte o jedną stałą sieci w stosunku do pozostałych rzędów. Powoduje to, że dla cząstki dyfundującej w kierunku x zmieniają się stałe przeskoku dotyczące tylko kierunku x , natomiast dla cząstki dyfundującej w kierunku y z każdym przeskokiem zmieniają się stałe w obu kierunkach. Sieć zdeformowana zgodnie z ułożeniem stałych przeskoku może odpowiadać zrekonstruowanej sieci Si(001) [48]. Po zastosowaniu metody wariacyjnej uzyskuję współczynniki dyfuzji

$$\begin{aligned} D_{xx} &= \frac{4W_a W_d + (W_b + W_c)(W_a + W_d)}{2(W_a + W_b + W_c + W_d)}, \\ D_{yy} &= \frac{2W_b W_c}{W_b + W_c}. \end{aligned} \quad (47)$$

Wyrażenie na współczynnik w kierunku y jest identyczne, jak w przypadku poprzedniej sieci, czyli reprezentuje dyfuzję przez dwie następujące po sobie bariery potencjału. Natomiast współczynnik dyfuzji w kierunku x przybiera trochę bardziej złożoną postać. Przede wszystkim pojawiają się w



Rysunek 31: Stan początkowy cząstek dyfundujących po omawianych powierzchniach użyty w obliczeniach numerycznych.

nim wszystkie stałe przeskoku, a zatem również te w kierunku y, czyli W_b i W_c . Oznacza to, że cząstka dyfundująca w kierunku x może albo pokonywać kolejno przeskoki W_a i W_d albo też pomijać jeden z nich za pomocą przeskoku W_b lub W_c . Jest to zgodne z powyższymi wzorami, ponieważ podstawienie $W_a = 0$ lub $W_d = 0$ nie powoduje wyzerowania współczynnika D_{xx} . Natomiast podstawienie $W_b = W_c = 0$ sprowadza ten współczynnik do postaci dla jednowymiarowej dyfuzji przez dwie bariery.

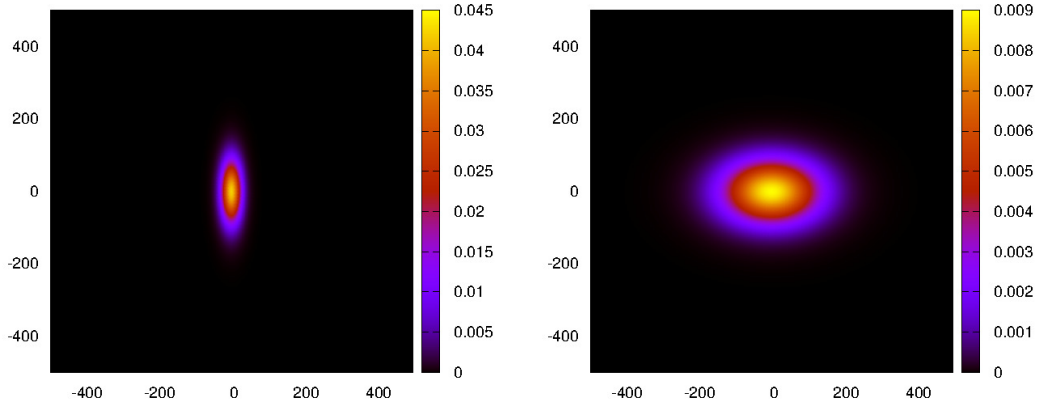
W obu omówionych powyżej przypadkach sieci regularnych główne kierunku dyfuzji są wzdłuż osi x i y. Dla danego tensora dyfuzji $\hat{D}$ możliwa jest analiza numeryczna ewolucji początkowej gęstości cząstek na sieci w oparciu o równanie dyfuzji. Rozwiązanie tego równania w dwóch wymiarach dla źródła punkowego ma postać [1, 5]

$$C(\mathbf{r}, t) = \frac{N_d}{4\pi Dt} \exp\left(-\frac{|\mathbf{r}|^2}{4Dt}\right). \quad (48)$$

Opisuje ono koncentrację cząstek w odległości $\mathbf{r}$ od źródła punkowego po czasie t . W chwili $t = 0$ źródło znajduje się w $\mathbf{r} = \mathbf{0}$ i zawiera N_d cząstek, które zaczynają dyfundować. Dyfuzja jest izotropowa i opisana współczynnikiem D . Rozwiązanie to można uogólnić na źródło ciągłe oraz dla anizotropowej dyfuzji

$$C(\mathbf{r}, t) = \int \frac{C(\mathbf{r}', 0)}{4\pi\sqrt{\det \hat{D}t}} \exp\left(-\frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\hat{D}^{-1}(\mathbf{r} - \mathbf{r}')}{4t}\right) d^2\mathbf{r}' \quad (49)$$

Dla obu sieci wybieram te same wartości stałych przeskoku równe $W_a = 10a^2/t_0$, $W_b = 100a^2/t_0$, $W_c = 1a^2/t_0$ i $W_d = 0, 1a^2/t_0$, gdzie a jest stałą sieci, natomiast t_0 ustala skalę czasu. Zaczynam od gęstej chmury cząstek o promieniu $10a$ (rysunek 31) i znajduję jej kształt w późniejszych chwilach czasowych, rozwiązując numerycznie równanie dyfuzji. Wyniki dla $t = 900t_0$ są przedstawione na rysunku 32. Zgodnie z wcześniejszymi obliczeniami dyfuzja wzdłuż kierunku



Rysunek 32: Mapy gęstości cząstek dyfundujących na obu sieciach o symetrii regularnej po czasie $t = 900t_0$. Stałe przeskoku wynoszą $W_a = 10a^2/t_0$, $W_b = 100a^2/t_0$, $W_c = 1a^2/t_0$ i $W_d = 0, 1a^2/t_0$.

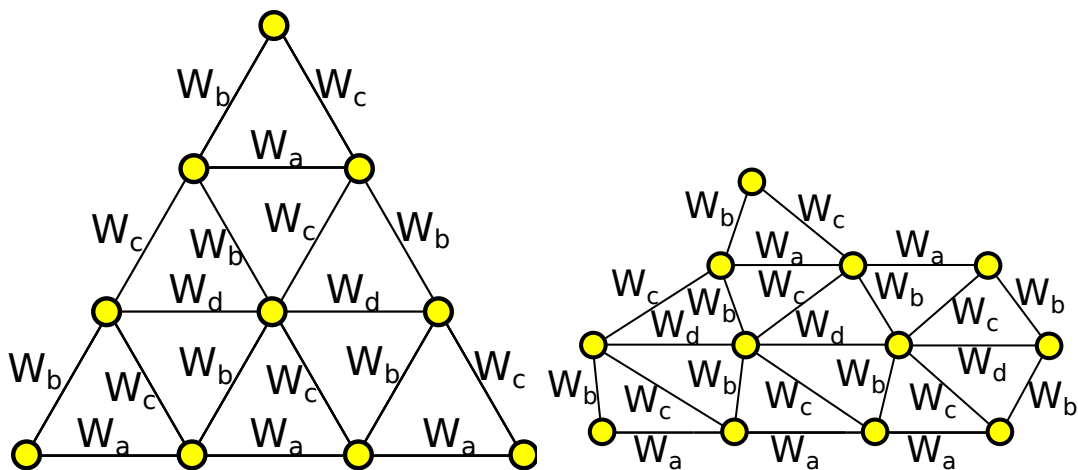
y jest na obu sieciach taka sama. Dla pierwszej sieci $D_{xx} < D_{yy}$, ponieważ stałe przeskoków w kierunku y, czyli W_b i W_c są większe od odpowiednich stałych dla kierunku x, czyli W_a i W_d . Dla drugiej sieci zachodzi natomiast $D_{xx} > D_{yy}$, ponieważ, jak zostało wcześniej wspomniane, przeskoki cząstek w kierunku y są w stanie przyspieszyć dyfuzję w kierunku x. Może to prowadzić do szybszej dyfuzji w kierunku x niż y, nawet jeżeli stałe przeskoków w kierunku y są większe od odpowiednich stałych dla kierunku x.

5.3 Współczynniki dyfuzji na sieciach heksagonalnych

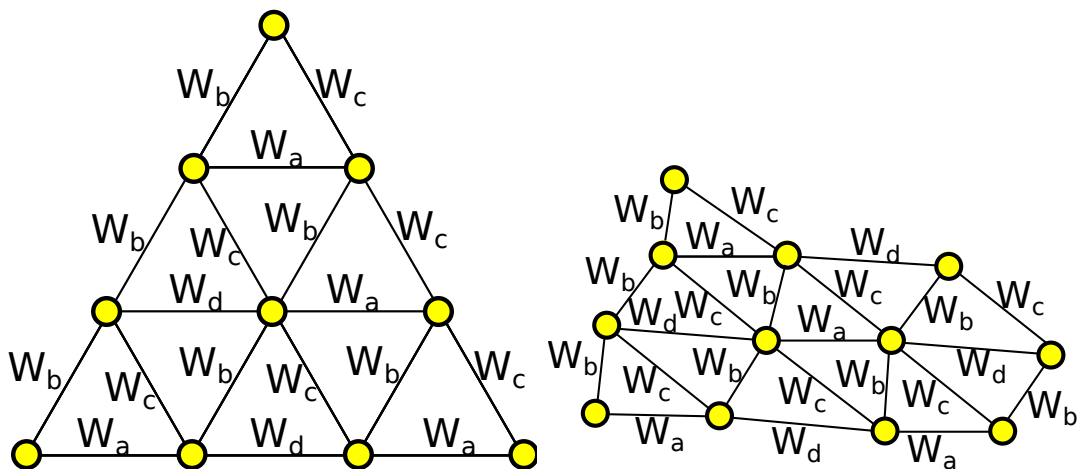
Porównajmy współczynniki dyfuzji na trzech różnych sieciach heksagonalnych o układach stałych przeskoku pokazanych na rysunkach 33, 34 i 35. Przykładem sieci heksagonalnych jest powierzchnia (111) metali fcc i powierzchnia (0001) metali hcp. Również powierzchnia (110) metali bcc może być uważana za odkształconą sieć heksagonalną.

Współczynniki dyfuzji dla pierwszej sieci heksagonalnej wynoszą

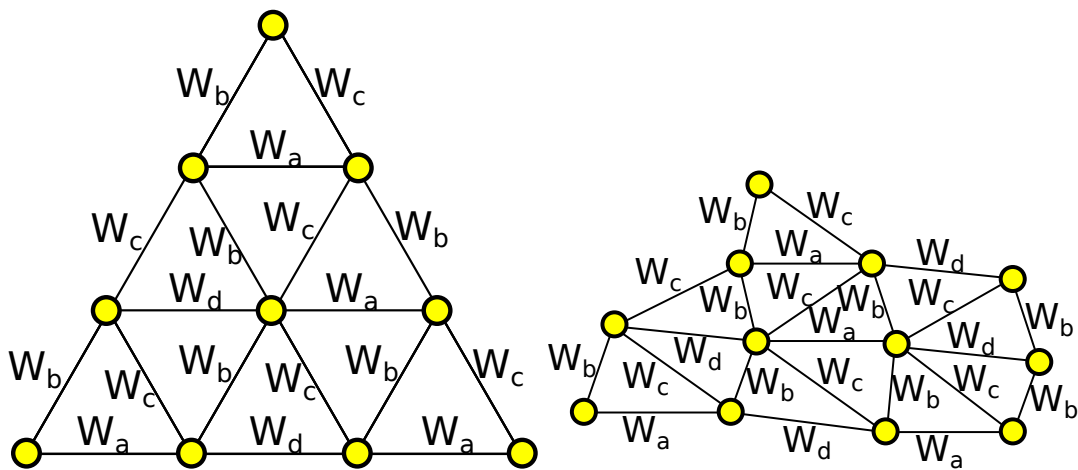
$$\begin{aligned} D_{xx} &= \frac{W_a + W_d}{2} + \frac{W_b W_c}{W_b + W_c}, \\ D_{yy} &= \frac{3}{4}(W_b + W_c), \end{aligned} \tag{50}$$



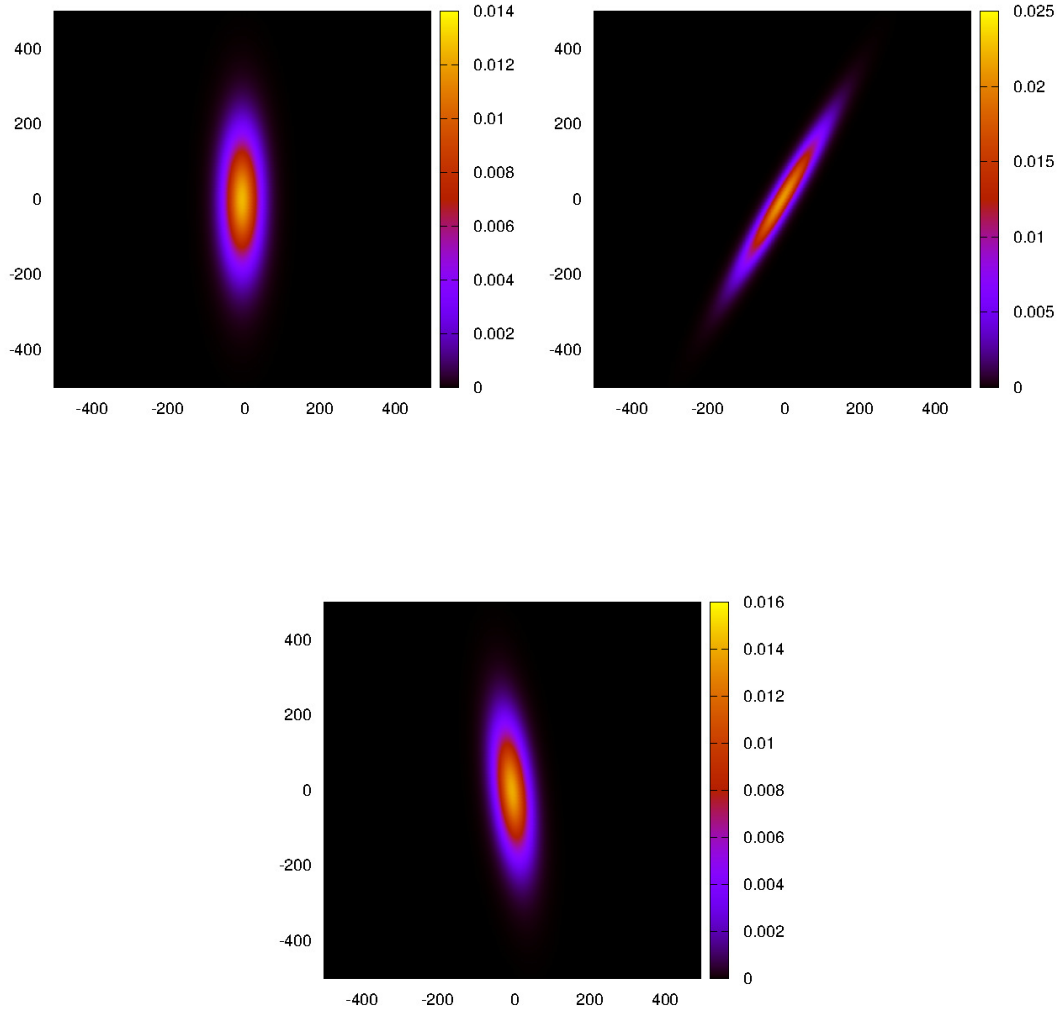
Rysunek 33: Stałe przeskoku na pierwszej sieci o symetrii heksagonalnej oraz sieć odkształcona przy konkretnym wyborze wartości tych stałych.



Rysunek 34: Stałe przeskoku na drugiej sieci o symetrii heksagonalnej oraz sieć odkształcona przy konkretnym wyborze wartości tych stałych.



Rysunek 35: Stałe przeskoku na trzeciej sieci o symetrii heksagonalnej oraz sieć odkształcona przy konkretnym wyborze wartości tych stałych.



Rysunek 36: Mapy gęstości cząstek dyfundujących na sieciach o symetrii heksagonalnej po czasie $t = 90t_0$. Stałe przeskoku wynoszą $W_a = 10a^2/t_0$, $W_b = 100a^2/t_0$, $W_c = 1a^2/t_0$ i $W_d = 0,1a^2/t_0$.

dla drugiej

$$\begin{aligned}
D_{xx} &= \frac{W_a(W_b + W_d) + W_d(W_a + W_b)}{W_a + 2W_b + W_d} + \frac{W_b + W_c}{4}, \\
D_{yy} &= \frac{3}{4}(W_b + W_c), \\
D_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{4}(W_b - W_c),
\end{aligned} \tag{51}$$

natomiast dla ostatniej

$$\begin{aligned}
D_{xx} &= \frac{2W_aW_d}{W_a + W_b + W_c + W_d} + \frac{(W_a + W_d)(W_b + W_c)}{2(W_a + W_b + W_c + W_d)} + \frac{W_bW_c}{W_b + W_c}, \\
D_{yy} &= \frac{3}{4}(W_b + W_c), \\
D_{xy} &= \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{(W_d - W_a)(W_b - W_c)}{W_a + W_b + W_c + W_d}.
\end{aligned} \tag{52}$$

Wszystkie omawiane sieci heksagonalne posiadają cztery niezależne stałe przeskoku ułożone w trzech różnych konfiguracjach. Dla drugiej i trzeciej sieci występuje dodatkowy współczynnik dyfuzji D_{xy} , odpowiadający za obrót głównych kierunków dyfuzji w stosunku do osi x i y . Dla konkretnych wartości stałych przeskoku możliwe jest zdiagonalizowanie tensora dyfuzji tak, aby zawierał on tylko elementy diagonalne będące współczynnikami dyfuzji w głównych kierunkach. Kierunki te jednak zależą od wybranych stałych przeskoku. Odzwierciedla to anizotropię rozważanych sieci. Natomiast w przypadku pierwszej sieci główne kierunki dyfuzji zawsze pokrywają się z osiami x i y niezależnie od wyboru stałych przeskoku.

Wyniki obliczeń numerycznych dla sieci heksagonalnych przy takich samych stałych przeskoku, jak w przypadku sieci regularnych, są przedstawione na wykresach na rysunku 36. Widać na nich obrót głównego kierunku dyfuzji na sieci drugiej i trzeciej.

5.4 Podsumowanie

Zostały obliczone współczynniki dyfuzji kolektywnej dla pięciu rodzajów sieci krystalicznych: dwóch o symetrii regularnej i trzech o symetrii heksagonalnej. W przypadku węzłów o identycznej głębokości potencjału współczynniki te nie zależą od koncentracji cząstek na powierzchni, czyli są one równe odpowiednim współczynnikom dla dyfuzji jednej cząstki. Podejście wariacyjne umożliwia otrzymanie ścisłych wyrażeń na współczynniki dyfuzji we wszystkich omawianych tu przypadkach.

Dyfuzja na badanych sieciach jest w ogólności anizotropowa, czyli zależna od kierunku na powierzchni. Dla obu sieci regularnych i jednej heksagonalnej główne kierunki dyfuzji pokrywają się z wybranymi osiami x i y . Natomiast dla pozostałych dwóch sieci heksagonalnych główne kierunki dyfuzji zależą od konkretnych wartości stałych przeskoku.

Na podstawie równania dyfuzji przeprowadzono również obliczenia numeryczne dyfuzji gazu

cząstek znajdujących się w chwili początkowej w małym obszarze o kształcie koła. Dla każdej z badanych sieci zostały wybrane identyczne wartości stałych przeskoku. Pomimo to dyfuzja przebiega w każdym z tych układów inaczej, co jest związane z różną geometrią sieci.

6 Dyfuzja kolektywna cząstek oddziałujących

Analiza dyfuzji kolektywnej staje się bardziej skomplikowana, gdy wprowadzi się bezpośrednie oddziaływanie między dyfundującymi cząstkami. W poprzednim rozdziale został omówiony układ, w którym oddziaływanie przejawiało się tylko wykluczeniem wielokrotnego obsadzenia tych samych minimów potencjału. Powodowało to jedynie zredukowanie liczby możliwych stanów układu, a także przejść między nimi. W tej części pracy omawiam model, w którym cząstki dyfundują po anizotropowej sieci, charakteryzującej się występowaniem na przemian rzędów o głębszych i płytszych minimach energetycznych [49]. Dodatkowo cząstki sąsiadujące ze sobą w tym samym rzędzie mogą wzajemnie oddziaływać. Oddziaływanie to może być przyciągające lub odpychające i ma wpływ na prawdopodobieństwa konfiguracji cząstek w stanie równowagi termodynamicznej.

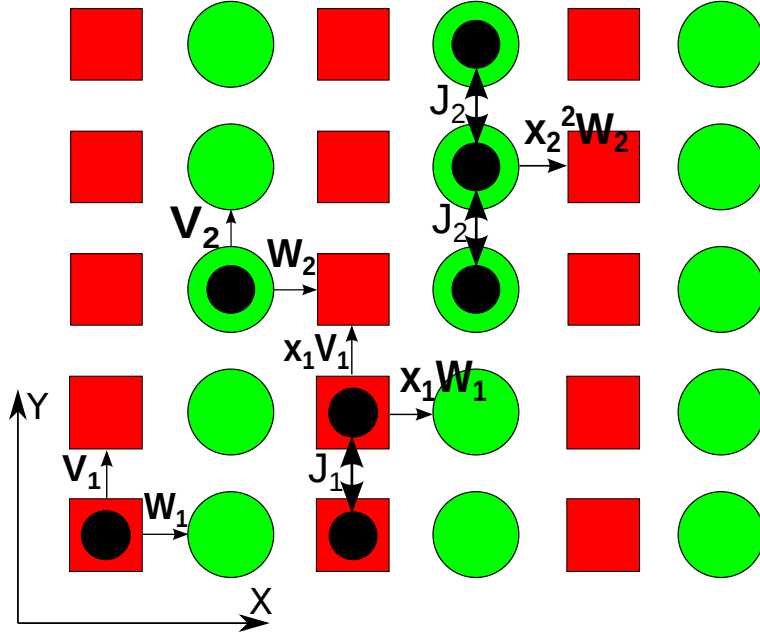
6.1 Model

Schemat układu jest przedstawiony na rysunku 37. Jest to dwuwymiarowy model gazu sieciowego, w którym węzły mają taką samą głębokość wzdłuż kierunku y . W kierunku x występują na przemian węzły o głębszym i płytszym potencjale energetycznym. W węźle nie może znajdować się więcej niż jedna cząstka, natomiast cząstki sąsiadujące ze sobą w kierunku y oddziałują wzajemnie. Oddziaływanie to jest opisane stałymi J_1 dla rzędów parzystych i J_2 dla rzędów nieparzystych i w zależności od znaku tych stałych może być ono odpychające lub przyciągające. Całkowita energia układu jest opisana hamiltonianem

$$H(n_{1,1}, \dots, n_{L,L}) = \sum_{i=1}^{L/2} \sum_{j=1}^L [J_1 n_{2i,j} n_{2i,j+1} + J_2 n_{2i-1,j} n_{2i-1,j+1} + (w_1 - \mu) n_{2i,j} + (w_2 - \mu) n_{2i-1,j}], \quad (53)$$

gdzie zmienne $n_{i,j} = 0, 1$ opisują, które węzły na sieci są wolne, a które zajęte przez cząstkę. Indeksy i oraz j są równe współrzędnym węzła odpowiednio w kierunku x i y . Istnieją dwa rodzaje węzłów, o głębokościach potencjału w_1 i w_2 odpowiednio. Koncentracja cząstek na powierzchni θ zależy od potencjału chemicznego μ . Oddziaływania między najbliższymi sąsiadami w kierunku y mogą być zarówno odpychające (dodatnie J_1 i J_2), jak i przyciągające (ujemne J_1 i J_2).

Tak jak w układach rozważanych poprzednio przeskoiki między węzłami są aktywowane termicznie. Stałe przeskoiku zależą od różnicy między energią w punkcie siodłowym między węzłami a energią w węźle, z którego cząstka wyskakuje. Bariery energetyczne w kierunku x są na identycznej wysokości, którą oznaczam przez e_a , dlatego stałe przeskoiku w tym kierunku zależą tylko od energii cząstki w węźle. Można zatem zapisać $W_1 = \nu_1 \exp(-\beta(e_a - w_1))$ oraz $W_2 = \nu_2 \exp(-\beta(e_a - w_2))$. Mniejsza z tych stałych odpowiada wyskokowi cząstki z głębszego dołka potencjału. Przeskoiki w kierunku y odbywają się zawsze między węzłami o tej samej głębokości, bariery mogą być jednak różne dla obu rzędów, dlatego $V_1 = \nu_1 \exp(-\beta v_1)$ i $V_2 = \nu_2 \exp(-\beta v_2)$, gdzie v_1 i v_2 są barierami potencjału między węzłami w kierunku y . Cząstki, które sąsiadują ze sobą w kierunku y , mogą się przyciągać lub odpychać. Powoduje to obniżenie lub podwyższenie energii obu tych cząstek



Rysunek 37: Schemat układu. Rzędy zawierające minima potencjału o tej samej głębokości zaznaczone są tym samym kolorem i zorientowane wzdłuż osi y . Cząstki skaczą między sąsiednimi węzłami. W wyniku oddziaływania cząstek z sąsiadami w tym samym rzędzie stałe przeskoku zostają zmodyfikowane o czynnik $x_{1,2} = \exp(\beta J_{1,2})$.

o pewną stałą w stosunku do sytuacji, gdy cząstka nie ma sąsiadów. Odpowiednie stałe przeskoku zostają zatem pomnożone przez $x_1 = \exp(\beta J_1)$ dla pierwszego rzędu oraz $x_2 = \exp(\beta J_2)$ dla drugiego. Wszystkie możliwe przejścia są zaznaczone na schemacie układu na rysunku (37).

Niniejszy model jest rozszerzeniem modelu sieci “pasków” (ang. striped lattice) opisanego w [50]. Różni się od niego obecnością oddziaływań między sąsiadami, a także wprowadzeniem różnych stałych przeskoku wzdłuż rzędów głębokich i płytkich.

6.2 Macierz przejścia

Jeśli cząstki oddziałują ze sobą, prawdopodobieństwa równowagowe stanów, w których może się znajdować układ różnią się od tych w przypadku braku oddziaływań. W celu obliczenia tych prawdopodobieństw stosuję metodę macierzy przejścia [51, 52]. Opiera się ona na zapisaniu sumy statystycznej układu w postaci śladu iloczynu pewnych macierzy. Wcześniej metoda ta została wykorzystana do obliczenia współczynników dyfuzji w niejednorodnym układzie jednowymiarowym [10]. Tutaj również oddziaływania mają charakter jednowymiarowy i dotyczą najbliższych sąsiadów, dlatego można powtórzyć rozumowanie przeprowadzone dla jednowymiarowego modelu Isinga [52].

Według (53) całkowita energia cząstek w dowolnym rzędzie parzystym wynosi

$$E_{2i} = \sum_{j=1}^L [J_1 n_{2i,j} n_{2i,j+1} + (w_1 - \mu) n_{2i,j}], \quad (54)$$

natomiast w dowolnym rzędzie nieparzystym

$$E_{2i-1} = \sum_{j=1}^L [J_2 n_{2i-1,j} n_{2i-1,j+1} + (w_2 - \mu) n_{2i-1,j}]. \quad (55)$$

W obu powyższych wyrażeniach rzędy są numerowane przez indeks $i = 1, \dots, L/2$. Na układ nakładam periodyczne warunki brzegowe w kierunku y, czyli $n_{i,L+1} = n_{i,1}$ dla dowolnego i . Suma statystyczna dla rzędu parzystego jest równa

$$Z_{2i}(T, \mu) = \sum_{n_{2i,1}=0}^1 \sum_{n_{2i,2}=0}^1 \dots \sum_{n_{2i,L}=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^L [J_1 n_{2i,j} n_{2i,j+1} + (w_1 - \mu) n_{2i,j}] \right\}. \quad (56)$$

Ze względu na warunki brzegowe można ją równoważnie zapisać jako

$$Z_{2i}(T, \mu) = \sum_{n_{2i,1}=0}^1 \sum_{n_{2i,2}=0}^1 \dots \sum_{n_{2i,L}=0}^1 \exp \left\{ -\beta \sum_{j=1}^L [J_1 n_{2i,j} n_{2i,j+1} + (w_1 - \mu)(n_{2i,j} + n_{2i,j+1})/2] \right\}. \quad (57)$$

Analogicznie, w sumie statystycznej dla rzędów nieparzystych będzie występować $2i - 1$ zamiast $2i$ oraz J_2 i w_2 zamiast J_1 i w_1 .

Następnie wprowadzam macierze $T_{1,2}$ o wymiarze 2×2 , których poszczególne elementy macierzowe wynoszą

$$\langle n | T_{1,2} | n' \rangle = \exp \left\{ -\beta [J_{1,2} n n' + (w_{1,2} - \mu)(n + n')/2] \right\}, \quad (58)$$

gdzie n i n' przybierają niezależnie wartości 0 lub 1. Wszystkie elementy obu macierzy można zatem zapisać jako

$$T_{1,2} = \begin{pmatrix} z_{1,2} a_{1,2} & \sqrt{z_{1,2}} \\ \sqrt{z_{1,2}} & 1 \end{pmatrix}, \quad (59)$$

gdzie $z_{1,2} = z \nu_{1,2} \exp(-\beta e_a) / W_{1,2}$, $z = \exp(\beta \mu)$, a $a_{1,2} = x_{1,2}^{-1} = \exp(-\beta J_{1,2})$. Następnie można zapisać sumę statystyczną dla dowolnego rzędu parzystego lub nieparzystego w postaci iloczynu powyżej zdefiniowanych macierzy

$$\begin{aligned} Z_{1,2} &= \sum_{n_1=0}^1 \sum_{n_2=0}^1 \dots \sum_{n_L=0}^1 \langle n_1 | T_{1,2} | n_2 \rangle \langle n_2 | T_{1,2} | n_3 \rangle \dots \langle n_L | T_{1,2} | n_1 \rangle = \\ &= \sum_{n_1=0}^1 \langle n_1 | T_{1,2}^L | n_1 \rangle = \text{Tr } T_{1,2}^L = \lambda_{1,2+}^L + \lambda_{1,2-}^L. \end{aligned} \quad (60)$$

Jest ona zatem równa śladowi iloczynu pewnych macierzy, w tym przypadku macierzy $T_{1,2}$ podniesionych do potęgi L . $\lambda_{1,2+}$ i $\lambda_{1,2-}$ są wartościami własnymi macierzy $T_{1,2}$ i wynoszą

$$\lambda_{1,2\pm} = \frac{1 + z_{1,2} a_{1,2} \pm \sqrt{\Delta_{1,2}}}{2}, \quad (61)$$

gdzie $\Delta_{1,2} = (z_{1,2} a_{1,2} - 1)^2 + 4z_{1,2}$. W granicy $L \rightarrow \infty$ dla obu rodzajów rzędów istotna jest

tylko większa z tych wartości, czyli $\lambda_{1,2+}$. Wobec tego sumy statystyczne dla rzędów parzystych i nieparzystych można zapisać jako

$$Z_{1,2} = \frac{(1 + z_{1,2}a_{1,2} + \sqrt{\Delta_{1,2}})^L}{2^L}. \quad (62)$$

Całkowita suma statystyczna układu będzie zatem iloczynem tych sum dla wszystkich rzędów, czyli $Z = (Z_1 Z_2)^{L/2}$. Wielki potencjał kanoniczny jest równy $\Omega_{1,2} = -k_B T \ln Z_{1,2}$. Stąd można wyliczyć koncentrację, czyli średnią liczbę cząstek przypadającą na jeden węzeł w każdym z rzędów

$$\theta_{1,2} = \frac{\langle N_{1,2} \rangle}{L} = -\frac{1}{L} \frac{\partial \Omega_{1,2}}{\partial \mu} = \frac{B_{1,2}^2}{1 + B_{1,2}^2}, \quad (63)$$

gdzie $B_{1,2} = (-z_1 a_1 + 1 - \sqrt{\Delta_{1,2}}) / (2\sqrt{z_{1,2}})$. Koncentracje te są potrzebne przy wykorzystywaniu formuły wariacyjnej do obliczenia współczynników dyfuzji. Pozwalają one wyrazić prawdopodobieństwa odpowiednich konfiguracji cząstek na sieci. Można również obliczyć całkowitą koncentrację cząstek $\theta = \frac{\theta_1 + \theta_2}{2}$, co jest równe

$$\theta = \frac{1}{2} + \frac{B_1^2 B_2^2 - 1}{2(1 + B_1^2)(1 + B_2^2)}. \quad (64)$$

Tak jak w poprzednich zagadnieniach wstawiam próbny wektor własny (14) do wyrażenia na wartość oczekiwaną (16), które następnie należy zminimalizować względem parametrów wariacyjnych. W tym układzie nie występują wśród tych parametrów fazy geometryczne, ponieważ potencjał w każdym węźle jest symetryczny. Zmienia się natomiast głębokość dołków w kierunku x , dlatego występuje faza korelacyjna $\tilde{\Delta}$ związana z tym kierunkiem w przypadku, gdy wzdłuż niego znajdują się dwie sąsiadujące ze sobą cząstki. Aby znaleźć wartość tej fazy należy zróżniczkować wyrażenie na wartość oczekiwaną po $\tilde{\Delta}$ i przyrównać jej pochodną do zera. Otrzymana wartość wynosi

$$\begin{aligned} \tilde{\Delta} = & (\theta_1 - \theta_2) \tilde{A}_1^2 \tilde{A}_2^2 / \left\{ 8 \left[\frac{V_1}{W_1} \tilde{A}_1 \tilde{B}_2 \left(\frac{\tilde{B}_2 - \tilde{A}_2}{2} - \frac{a_2}{4} \tilde{B}_2^2 \right) (1 - \theta_2) \right. \right. \\ & + \frac{V_2}{W_2} \tilde{B}_1 \tilde{A}_2 \left(\frac{\tilde{B}_1 - \tilde{A}_1}{2} - \frac{a_1}{4} \tilde{B}_1^2 \right) (1 - \theta_1) \Big] \\ & \left. + [\theta_1(1 - \theta_2) + \theta_2(1 - \theta_1)] \tilde{A}_1^2 \tilde{A}_2^2 \right\}, \end{aligned} \quad (65)$$

gdzie $\tilde{A}_{1,2} = 1 + z_{1,2}a_{1,2} + \sqrt{\Delta_{1,2}}$, $\tilde{B}_{1,2} = 1 - z_{1,2}a_{1,2} - \sqrt{\Delta_{1,2}}$, natomiast $\Delta_{1,2} = (z_{1,2}a_{1,2} - 1)^2 + 4z_{1,2}$. Z drugiej strony mianownik (17) wynosi

$$N = 2z \left(\frac{B_1 \partial_z B_1}{(1 + B_1^2)^2} + \frac{B_2 \partial_z B_2}{(1 + B_2^2)^2} \right). \quad (66)$$

Liczniki (16) współczynnika dyfuzji (15) dla kierunków x i y wynoszą

$$M_x = 2z\tilde{\Delta}(\theta_2 - \theta_1)(1 - \theta_1)(1 - \theta_2) + 2z(1 - \theta_1)(1 - \theta_2), \quad (67)$$

$$M_y = \frac{8z(1 - \theta_1)(1 - \theta_2)}{\tilde{A}_1^2 \tilde{A}_2^2} \left[\frac{V_1 \tilde{A}_1 (1 - \theta_2)}{W_1} \left(\left(1 + \frac{a_2}{4} \tilde{B}_2^2 \right)^2 - \tilde{B}_2 \left(\tilde{A}_2 + \frac{a_2}{4} \tilde{B}_2^2 \right) \right) + \frac{V_2 \tilde{A}_2 (1 - \theta_1)}{W_2} \left(\left(1 + \frac{a_1}{4} \tilde{B}_1^2 \right)^2 - \tilde{B}_1 \left(\tilde{A}_1 + \frac{a_1}{4} \tilde{B}_1^2 \right) \right) \right]. \quad (68)$$

W celu otrzymania współczynników dyfuzji należy podzielić powyższe wyrażenia przez obliczony wcześniej mianownik. Otrzymujemy wyrażenie analityczne, które pozwala przebadać zachowanie współczynników dyfuzji w funkcji temperatury, koncentracji oraz innych parametrów.

6.3 Wyniki

We wszystkich rozważanych poniżej przypadkach zakładam, że węzły w jednym z rzędów mają niższą energię niż w drugim, czyli $w_1 < w_2$, a zatem również $W_1 < W_2$. Czastki obsadzają wtedy przede wszystkim węzły o głębszym potencjale, natomiast te o płytszym mogą być uważane za stany metastabilne. Okazuje się jednak, że również te stany mają znaczący wpływ na charakter dyfuzji. W obliczeniach poniżej przyjmuję $\beta e_a = 7$ oraz prefaktory $\nu_1 = \nu_2 = 10^3/t_0$, gdzie t_0 jest krokiem czasowym.

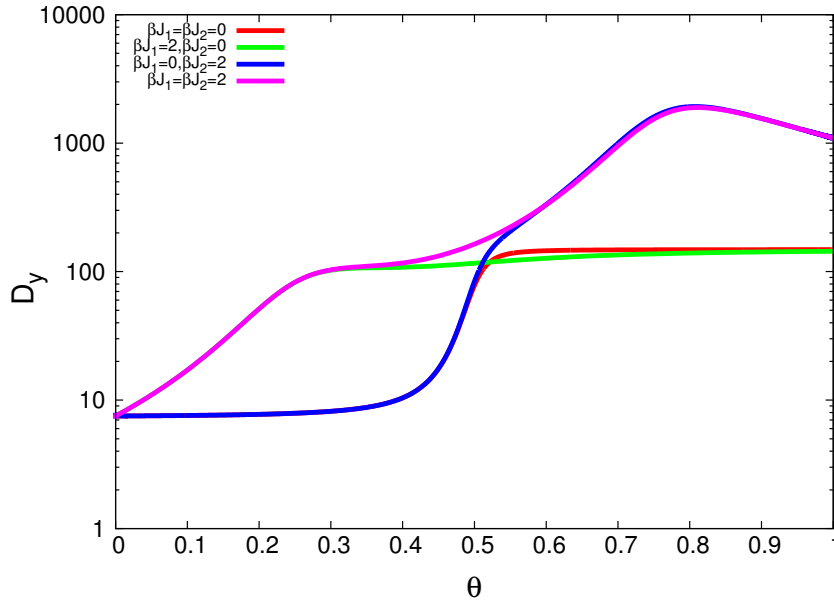
6.3.1 Gaz nieoddziałujących cząstek

Na początku rozważam układ bez oddziaływań między zaadsorbowanymi cząstkami, czyli $J_1 = J_2 = 0$. Dla tych parametrów współczynniki dyfuzji wynoszą

$$D_x = \frac{2W_1}{W_1 + W_2 + 2(V_1 + V_2)} \left(W_2 + \frac{2(V_1 + V_2)\theta_1(1 - \theta_2)}{\theta_1(1 - \theta_1) + \theta_2(1 - \theta_2)} \right), \quad (69)$$

$$D_y = \frac{V_1\theta_1(1 - \theta_1) + V_2\theta_2(1 - \theta_2)}{2(\theta_1(1 - \theta_1) + \theta_2(1 - \theta_2))}. \quad (70)$$

Odpowiada to dyfuzji na powierzchni ze stopniami, która była badana między innymi za pomocą przybliżenia pola średniego [53, 54] oraz metody wariacyjnej [50]. Powyższą postać współczynnika D_x można otrzymać z tej z [50] poprzez zastąpienie V przez $(V_1 + V_2)/2$. Nie zmienia to jednak ogólnego charakteru zależności współczynnika od koncentracji cząstek. Dla $V_1 = V_2 = 0$ jest to dyfuzja jednowymiarowa przez dwie bariery potencjału i nie zależy ona od koncentracji cząstek, natomiast w granicy $V_1, V_2 \rightarrow \infty$ otrzymuje się rezultat zgodny z przybliżeniem pola średniego [53, 54], co zostało również pokazane w [50]. Z drugiej strony, w przypadku różnych stałych przeskoku w kierunku y, wyrażenie na D_y staje się również funkcją koncentracji. Istnieją wtedy dwie graniczne wartości D_y , między którymi zachodzi przejście dla $\theta = 0,5$, co zostało przedstawione czerwoną linią na wykresie na rysunku 38 dla $\beta v_1 = 5$ i $\beta v_2 = 2$. Przy tym wyborze parametrów dyfuzja jest szybsza wzdłuż rzędów o płytszych minimach potencjału. Dla $\theta < 0.5$ obsadzone są przede

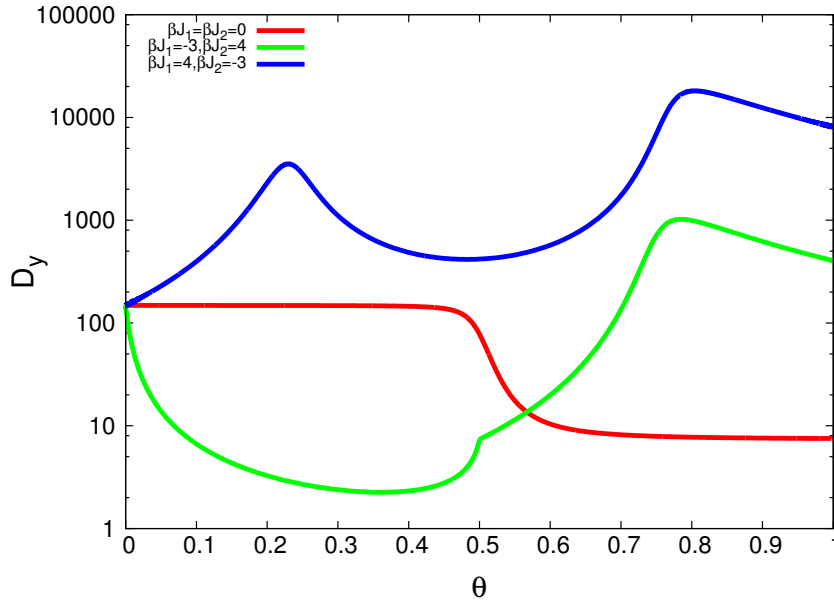


Rysunek 38: Zależność współczynnika dyfuzji wzdłuż rzędów od całkowitej koncentracji cząstek z oddziaływaniami odpychającymi i bez nich. Parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$, $\beta v_1 = 5$, $\beta w_2 = 7$, $\beta v_2 = 2$, $\beta e_a = 7$ i $\nu = 10^3/t_0$.

wszystkim głębsze minima i to głównie między nimi odbywa się dyfuzja w kierunku y. Jej szybkość zależy wtedy od współczynnika V_1 . Dla $\theta > 0,5$ głębsze minima są całkowicie zajęte przez cząstki, więc dyfuzja może się odbywać tylko wzdłuż płytszych minimów. Ponieważ $V_2 > V_1$, współczynnik dyfuzji staje się w tym obszarze większy. W przypadku zamiany wartości współczynników V_1 i V_2 sytuacja ulega odwróceniu, co pokazuje czerwona linia na rysunku 39. Dyfuzja w kierunku y jest szybsza, gdy koncentracja jest mniejsza niż 0,5, po czym następuje gwałtowny spadek wartości jej współczynnika.

6.3.2 Wpływ oddziaływań między cząstkami na dyfuzję

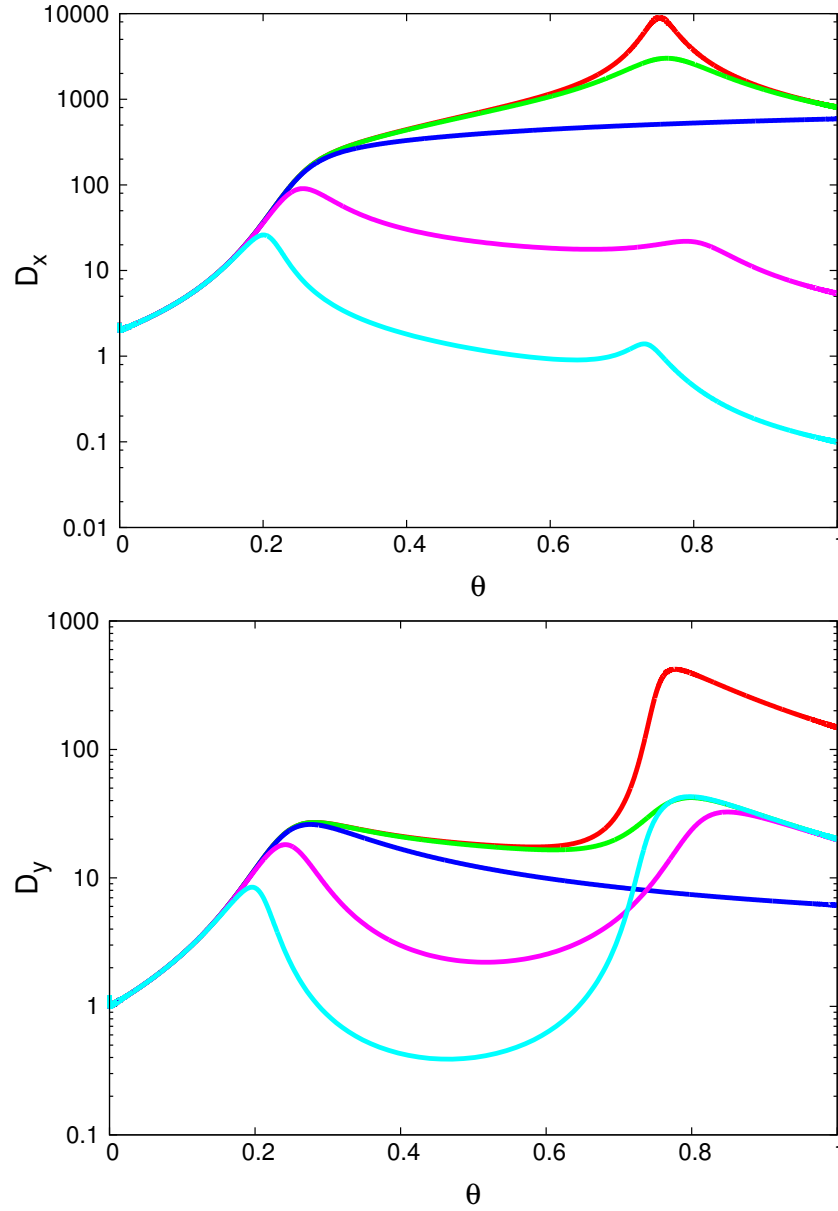
Wprowadzenie oddziaływań między cząstkami w obu lub w jednym z rzędów zmienia znacząco charakter dyfuzji. Oddziaływania powodują zmianę wartości zarówno równowagowych prawdopodobieństw obsadzenia węzłów przez cząstki, jak i odpowiednich stałych przeskoku. Na rysunku 38 widać, że obecność odpychania między cząstkami w głębszym rzędzie powoduje wzrost współczynnika D_y . Jest to zauważalne już dla małych wartości koncentracji, natomiast dla $\theta = 0,25$ współczynnik ten ustala się na poziomie odpowiadającym dyfuzji w płytszym rzędzie. Wzrost współczynnika jest spowodowany odpychaniem cząstek, które zwiększa częstość ich przeskoków. Dla wyższych koncentracji powoduje ono również przeskakiwanie cząstek do rzędu o wyższym poziomie energetycznym. To z kolei powoduje, że współczynnik dyfuzji ustala się na pewnym poziomie dla niższej koncentracji niż w przypadku braku oddziaływań. Z drugiej strony, jeżeli odpychanie jest obecne w płytszym rzędzie, a nie w głębszym, przyspieszanie dyfuzji jest zauważalne dopiero dla $\theta > 0,5$, kiedy cząstki zaczynają obsadzać płytszy rząd. Natomiast włączenie odpychania w obu rzędach jednocześnie powoduje, że efekty obserwowane dla każdego z rzędów



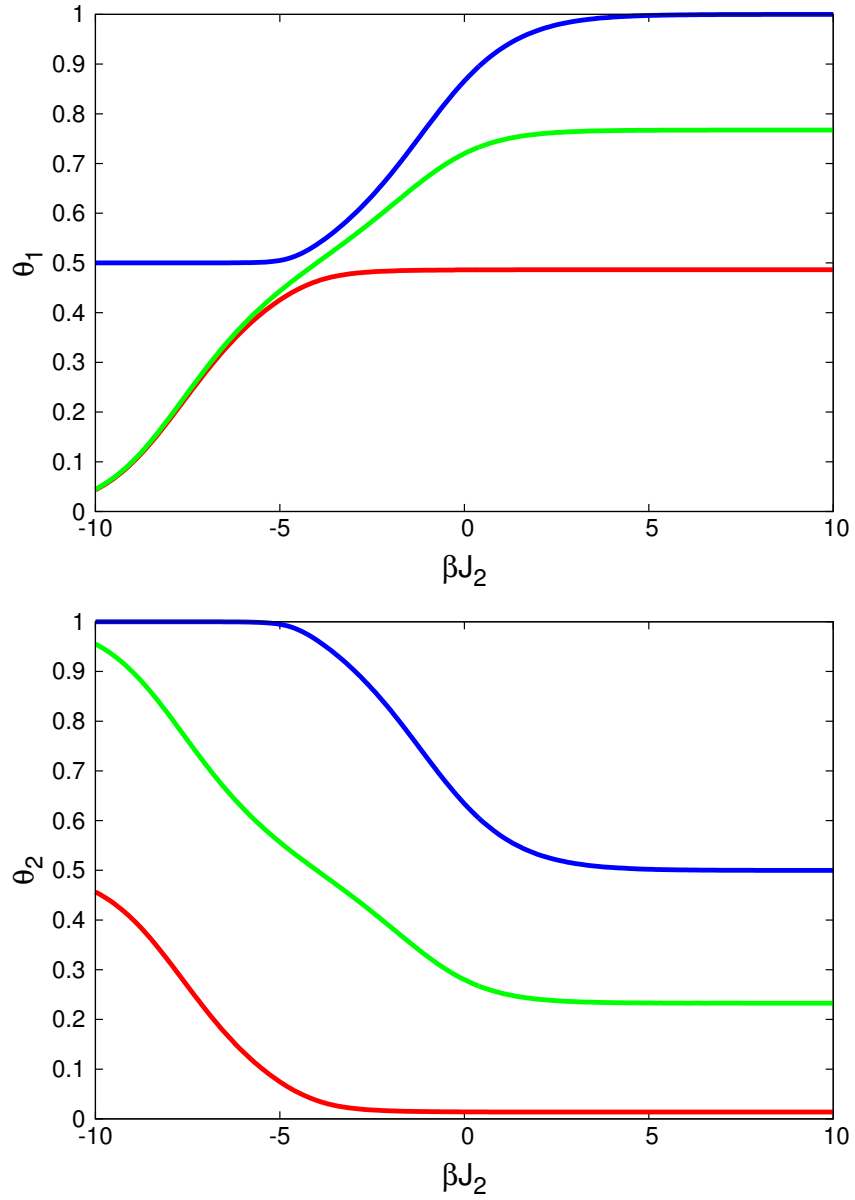
Rysunek 39: Zależność współczynnika dyfuzji wzdłuż rzędów od całkowitej koncentracji cząstek bez oddziaływań oraz z oddziaływaniami o przeciwnych znakach w każdym z rzędów. Parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$, $\beta v_1 = 2$, $\beta w_2 = 7$, $\beta v_2 = 5$, $\beta e_a = 7$ i $\nu = 10^3/t_0$.

pojedynczo się sumują. Wykres pokrywa się wtedy z krzywymi dla dwóch poprzednich przypadków oddziaływania tylko w jednym rzędzie.

Ponieważ odpychanie cząstek powoduje przyspieszanie dyfuzji, można się spodziewać, że ich przyciąganie powinno z kolei ją hamować. Na rysunku 39 pokazana jest zależność współczynnika dyfuzji od koncentracji dla oddziaływania odpychającego w jednym rzędzie i przyciągającego w drugim. Bez oddziaływań dyfuzja w kierunku y zachodzi szybciej w głębszym rzędzie, a zatem dla niższych koncentracji. Po włączeniu przyciągania w głębszym rzędzie i odpychania w płytszym, dyfuzja jest hamowana dla małych koncentracji i przyspieszana dla dużych, co jest zgodne z oczekiwaniami. Z drugiej strony, jeżeli oddziaływanie jest odpychające w głębszym rzędzie i przyciągające w płytszym, dyfuzja jest przyspieszana w całym zakresie koncentracji. Dla małych koncentracji jest to związane, tak jak poprzednio, ze zmianą stałych przeskoku z powodu odpychania. Dla większych koncentracji należałoby się raczej spodziewać hamowania dyfuzji, jednak w tym przypadku oddziaływania powodują zamianę poziomów energetycznych dla obu rzędów. Wyższe, metastabilne stany stają się przy dużej koncentracji cząstek stanami stabilnymi, a niższe stają się stanami metastabilnymi. W związku z tym rząd o niższej stałej przeskoku staje się całkowicie zapelniony, natomiast wolny pozostaje rząd o wyższych stałych przeskoku i to właśnie wzdłuż niego odbywa się dyfuzja. Dodatkowo, dyfuzję przyspieszają oddziaływania odpychające między cząstkami w tym rzędzie.



Rysunek 40: Zależność współczynników dyfuzji D_x i D_y od całkowitej koncentracji cząstek dla pięciu różnych wartości stałej oddziaływania J_2 . Od góry do dołu kolejne krzywe odpowiadają $\beta J_2 = 5; 3; 0; -3; -5$. Pozostałe parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$, $\beta w_2 = 7$, $\beta v_1 = \beta v_2 = 7$, $\beta J_1 = 3$, $\beta e_a = 7$ i $\nu = 10^3/t_0$.



Rysunek 41: Zależność cząstkowych koncentracji θ_1 i θ_2 od wartości stałej oddziaływania w płymym rzędzie J_2 . W głębszym rzędzie $\beta J_1 = 3$. Każda krzywa odpowiada pewnej stałej wartości całkowitej koncentracji. Od góry do dołu wynoszą one kolejno $\theta = 0,75$; $0,5$ i $0,25$. Pozostałe parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$ i $\beta w_2 = 7$.

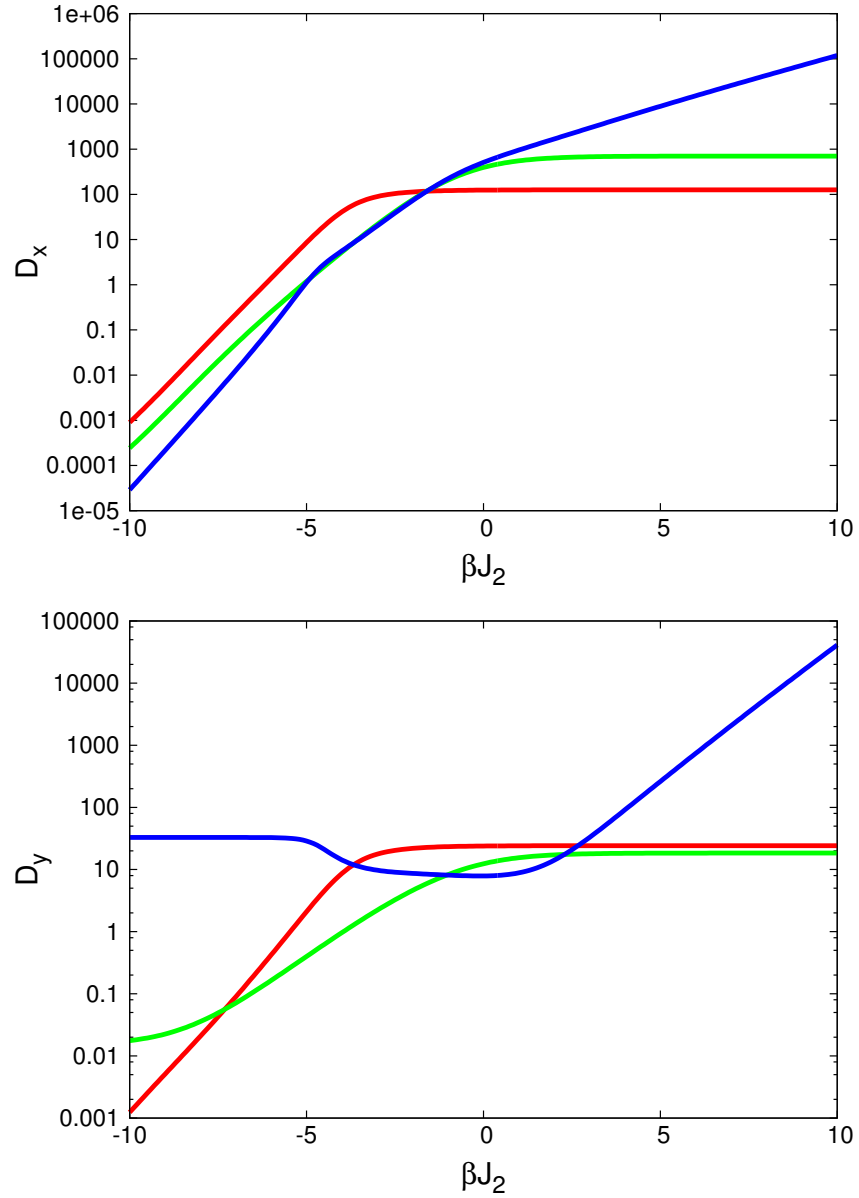
6.3.3 Dyfuzja wzdłuż i w poprzek rzędów jako funkcja koncentracji w obecności oddziaływań

Jak już zostało pokazane, zmiany zarówno wartości, jak i znaku jednej lub obu stałych oddziaływania mają znaczący wpływ na zależność współczynnika dyfuzji od koncentracji cząstek. Na rysunku 40 zostały przedstawione współczynniki dla obu kierunków przy stałej oddziaływania między cząstkami w głębszych, stabilnych stanach energetycznych $\beta J_1 = 3$. Oddziaływania w metastabilnych stanach zmieniają się od odpychających ($\beta J_2 = 5$) przez ich brak ($\beta J_2 = 0$) do przyciągających ($\beta J_2 = -5$). Tym razem stałe przeskoku wzdłuż obu rzędów mają taką samą wartość. Krzywe na rysunku 40 pokrywają się w dużym stopniu w przedziale θ od 0 do około 0,18. Powyżej tego przedziału, kiedy oddziaływania między cząstkami zaczynają być istotne, przebiegi krzywych na wykresach zarówno D_x , jak i D_y zależą od wartości βJ_2 . Generalnie, odpychanie ($\beta J_2 > 0$) powoduje wzrost współczynnika dyfuzji, a przyciąganie ($\beta J_2 < 0$) jego spadek. Należy jednak zwrócić uwagę, że podczas gdy dla D_x zależność ta obowiązuje w całym zakresie koncentracji, tak już nie jest dla D_y w przypadku dużych koncentracji. W tym zakresie zarówno odpychanie, jak i przyciąganie przyspiesza dyfuzję w kierunku y. Tak jak zostało już wcześniej pokazane, jest to związane z zamianą ról stanów stabilnych i metastabilnych.

6.3.4 Dyfuzja jako funkcja parametrów oddziaływania

Porównajmy zachowanie współczynnika dyfuzji jako funkcji stałej oddziaływania βJ_2 dla trzech różnych wartości koncentracji, $\theta = 0, 25; 0, 5; 0, 75$. Na rysunku 41 przedstawione są cząstkowe koncentracje w obu rzędach w zależności od βJ_2 . Wszystkie parametry są takie same, jak w przypadku przedstawionym na rysunku 40, w szczególności w płytszym rzędzie występuje odpychanie o stałej $\beta J_1 = 3$. Do wyrażeń na koncentracje cząstkowe (63) nie wchodzi jednak stałe V_1 i V_2 , ponieważ dotyczą one przeskoków między dołkami o tej samej głębokości, a nie między różnymi dołkami. Na wykresach na rysunku 41 widać, że dla odpychających oddziaływań w płytszym rzędzie $\beta J_2 > 0$ więcej cząstek przebywa w stanach stabilnych niż metastabilnych. Różnica ta występuje dla każdej wartości całkowitej koncentracji i jest tym większa, im silniejsze jest odpychanie. Natomiast jeżeli oddziaływanie jest przyciągające, stosunek ten ulega odwróceniu. Poniżej pewnej wartości ujemnej βJ_2 więcej cząstek zajmuje płytszy rząd niż głębszy. Następuje wtedy zamiana ról stanów stabilnych i metastabilnych. Im wyższa jest całkowita koncentracja, tym słabsze przyciąganie jest potrzebne, aby zamiana ta miała miejsce.

Dynamika układu przy warunkach opisanych powyżej jest przedstawiona na rysunku 42. Wiadąc, że współczynnik dyfuzji w poprzek rzędów (D_x) rośnie dla oddziaływania odpychającego i maleje dla przyciągającego. Zależność ta staje się bardziej wyraźna dla wyższych koncentracji, kiedy oddziaływania między cząstkami są bardziej istotne. Cząstki dyfundujące w poprzek rzędów zawsze przechodzą przez dołki obu rodzajów (głębsze i płytsze). Inaczej jest w przypadku dyfuzji wzdłuż rzędów (D_y). Cząstka dyfundująca w tym kierunku może przemieszczać się między takimi samymi dołkami bez odwiedzania dołków drugiego rodzaju. Powoduje to bardziej skomplikowane zależności współczynnika dyfuzji D_y od oddziaływania. Dla $\theta = 0, 75$ staje się



Rysunek 42: Zależność współczynników dyfuzji D_x i D_y od wartości stałej oddziaływania w płyt-szym rzędzie J_2 . W głębszym rzędzie $\beta J_1 = 3$. Każda krzywa odpowiada pewnej stałej wartości całkowitej koncentracji θ . Wynoszą one kolejno 0,75 (niebieska); 0,5 (zielona) i 0,25 (czerwona). Pozostałe parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$, $\beta v_1 = 7$, $\beta w_2 = 7$, $\beta v_2 = 7$, $\beta e_a = 7$ i $\nu = 10^3/t_0$.

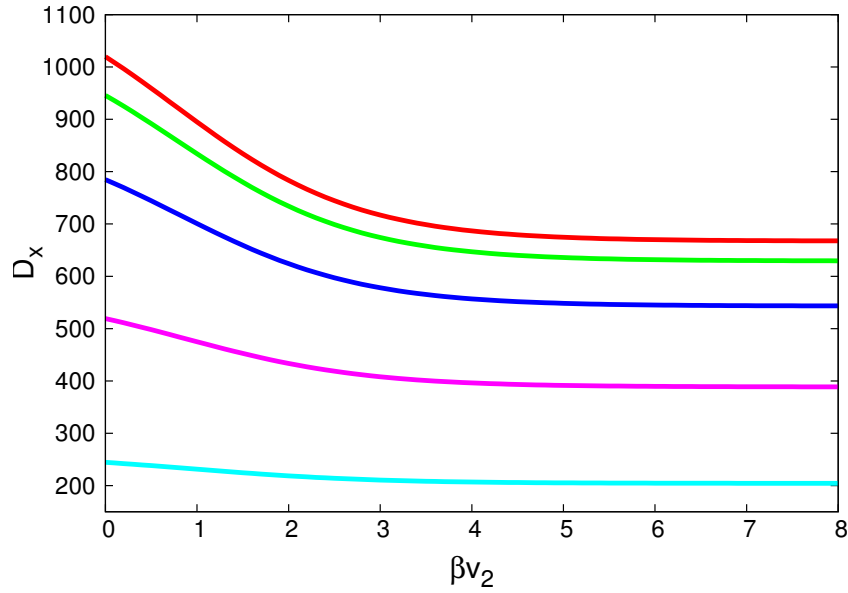
ona niemonotoniczna. Silne przyciąganie między cząstkami powoduje zamianę stanów stabilnych i metastabilnych i w rezultacie przyspieszenie dyfuzji.

6.3.5 Sprzężenie kierunków dyfuzji

Jak już zostało zauważone, oddziaływanie między cząstkami w jednym kierunku ma wpływ na dyfuzję również w kierunku do niego poprzecznym. W nieoddziałującym układzie [50] oba kierunki dyfuzji również są ze sobą sprzężone. Szybkość przeskoków wzdłuż rzędów V wpływa na współczynnik dyfuzji w poprzek rzędów. Można zatem zbadać to sprzężenie w układzie oddziałującym w zależności zarówno od szybkości przeskoków, jak i energii oddziaływania. Na rysunku 43 pokazana jest zależność współczynnika dyfuzji w poprzek rzędów (D_x) od wysokości bariery potencjału na przeskoki wzdłuż płytszych rzędów (βv_2) dla różnych wartości stałej oddziaływania wzdłuż nich. Dyfuzja wzdłuż głębszych rzędów nie zachodzi ($V_1 = 0$), ale cząstki odpychają się wzdłuż nich ze stałą $\beta J_1 = 3$. Ponieważ związek między wysokością bariery βv_2 a stałą przeskoku V_2 jest $V_2 = \nu \exp(-\beta v_2)$, wraz ze wzrostem βv_2 maleje V_2 . Współczynnik dyfuzji zmienia się między dwiema granicznymi wartościami, występującymi odpowiednio dla $\beta v_2 = 0$ i dla $\beta v_2 \rightarrow \infty$. W granicy nieskończonej bariery dyfuzja sprowadza się do przypadku jednowymiarowego ze stałymi przeskoku w kierunku x zmodyfikowanymi przez oddziaływania w kierunku y . W przypadku braku bariery w kierunku y dyfuzja w kierunku x przyspiesza. Różnica między dwiema granicznymi wartościami współczynnika D_x jest tym większa, im silniejsze jest odpychanie. Oznacza to, że oddziaływania mogą wpłynąć na dyfuzję w poprzek rzędów nie tylko bezpośrednio przez zmianę stałych przeskoku w tym kierunku, ale również pośrednio poprzez zmianę stałych przeskoku wzdłuż rzędów.

6.4 Podsumowanie

Obliczone zostały współczynniki dyfuzji kolektywnej cząstek poruszających się w potencjale na przemian ułożonych rzędów o głębszych i płytszych minimach energetycznych. Cząstki zajmujące dwa sąsiednie położenia o tej samej głębokości potencjału mogą ze sobą oddziaływać odpychając i przyciągając się wzajemnie. Model ten jest zatem rozszerzeniem modelu pasków (ang. striped lattice) opisanego w [50] i sprowadza się do niego w przypadku braku oddziaływań i przy takich samych stałych przeskoku wzdłuż rzędów głębszych i płytszych. Jednak nawet bez oddziaływań występuje zmiana współczynnika dyfuzji pomiędzy dwiema wartościami wywołana wzrostem koncentracji. Dzieje się tak, jeżeli stałe przeskoku wzdłuż rzędów głębszych i płytszych są różne [50]. Wprowadzenie oddziaływań między cząstkami dodatkowo zmienia charakter dyfuzji. Odpychanie zawsze przyspiesza dyfuzję, przyciąganie może natomiast ją zarówno hamować, jak i przyspieszać. Jeżeli oddziaływanie występuje między płytszymi (metastabilnymi) stanami, jego efekt jest zauważalny dopiero przy wyższej koncentracji cząstek. Przy silnym przyciąganiu i wysokiej koncentracji może dojść do zamiany ról stanów stabilnych i metastabilnych. Może to powodować przyspieszenie dyfuzji. Ponadto, jak już zostało zauważone w [50], częstość przeskoków w jednym



Rysunek 43: Zależność współczynnika dyfuzji D_x od wysokości bariery potencjału βv_2 na przeskok w kierunku y wzdłuż płytszego rzędu. Krzywe odpowiadają kolejno od góry do dołu $\beta J_2 = 3; 2; 1; 0; -1$. Całkowita koncentracja wynosi $\theta = 0,5$, natomiast oddziaływanie w głębszym rzędzie $\beta J_1 = 3$. Pozostałe parametry wynoszą $\beta w_1 = 0$ i $\beta w_2 = 7$. Dyfuzja wzdłuż głębszego rzędu jest zablokowana $V_1 = 0$.

kierunku wpływa na dyfuzję cząstek w drugim kierunku. Sprzężenie to jest dodatkowo wzmocnione w przypadku silnego odpychania w stanach metastabilnych.

7 Samoorganizacja struktur w procesie wzrostu warstw PbTe/CdTe

Wzrost epitaksjalny stosowany jest często w celu uzyskania struktur o bardzo małych rozmiarach, rzędu nanometrów. Są to tak zwane nanostruktury i ich mikroskopowe rozmiary mogą dotyczyć tylko jednego wymiaru lub kilku z nich. Pozostałe wymiary w takiej strukturze są makroskopowe. Ze względu na liczbę wymiarów makroskopowych można wyróżnić na przykład nanowarstwy (2-wymiarowe), nanorurki (1-wymiarowe) lub kropki kwantowe (0-wymiarowe). Jednym z praktycznych sposobów uzyskiwania takich nanostruktur jest wykorzystywanie właściwości kryształów niemieszalnych (ang. immiscible). Są to układy dwuskładnikowe, których stan podstawowy charakteryzuje się separacją obu składników. Podczas wzrostu lub wygrzewania próbki złożonej z takich składników obserwuje się przemiany morfologiczne otrzymanych struktur. Poprzez odpowiednie sterowanie parametrami wzrostu takimi, jak wzajemny stosunek ilości poszczególnych składników oraz temperatura można uzyskać struktury o różnej wielkości i kształcie.

Przykładem układu niemieszanego są struktury złożone z tellurku ołowiu (PbTe) i tellurku kadmu (CdTe). Oba związki są półprzewodnikami o podobnej stałej sieci (0,6462 nm dla PbTe i 0,6480 nm dla CdTe), ale o różnej strukturze krystalicznej [55]. PbTe jest półprzewodnikiem z grupy IV-VI o wąskiej przerwie energetycznej równej 0,187 eV. Krystalizuje on w strukturze soli kuchennej (NaCl), w której każdy atom ma sześciu najbliższych sąsiadów. CdTe należy natomiast do grupy II-VI i posiada przerwę energetyczną równą 1,59 eV. Krystalizuje w strukturze blendy cynkowej, gdzie każdy atom ma czterech najbliższych sąsiadów. Niedopasowanie typów struktury krystalicznej jest powodem, dla którego związki nie tworzą stopu [56, 57, 58]. Zamiast tego w układach PbTe/CdTe występuje separacja faz.

Niemieszalność PbTe i CdTe jest wykorzystywana przy wytwarzaniu różnego rodzaju nanostruktur. Większość prac badawczych dotyczy 0-wymiarowych kropek PbTe zanurzonych w CdTe. Są one uzyskiwane w próbkach powstałych poprzez odłożenie kilku cienkich warstw PbTe na podłożu CdTe i następnie nałożenie na to ponownie grubszej warstwy PbTe. Tak otrzymana próbka jest następnie wygrzewana przez kilka minut w wysokiej temperaturze. Wynikiem takiego procesu jest przemiana cienkiej warstwy PbTe w sieć kropek kwantowych. Podczas wygrzewania próbka znajduje się cały czas w fazie krystalicznej. Uzyskane kropki charakteryzują się bardzo symetrycznym kształtem i stosunkiem wysokości do szerokości bliskim 1 [57, 58, 59]. Wykazują one silną emisję optyczną w zakresie średniej podczerwieni [59, 60, 61, 62], co zostało osiągnięte również w temperaturze pokojowej [63].

Procesy samoorganizacji w ciałach stałych są interesujące nie tylko ze względu na ich praktyczne zastosowanie, ale również z punktu widzenia ich teoretycznej analizy. Szczegółowe zrozumienie tych zjawisk umożliwi bardziej dokładną kontrolę wzrostu nanostruktur w zależności od składu próbki, jak również od parametrów termodynamicznych. Różne aspekty rozpadu spinodalnego w półprzewodnikach zostały opisane w artykule przeglądowym [64].

Przemiany morfologiczne cienkiej warstwy PbTe umieszczonej w objętościowym materiale CdTe

zostały przeanalizowane eksperymentalnie i teoretycznie [56]. Początkowo warstwa zawiera pewną liczbę dziur, co podczas wygrzewania w wysokiej temperaturze prowadzi do przemiany w sieć perkolacyjną. Następnie rozpada się ona na kropki kwantowe. Jest to zatem przemiana ze struktury 2-wymiarowej do 1-wymiarowej i ostatecznie do 0-wymiarowej. Daje się ona opisać za pomocą równań Cahn-Hilliarda, co zostało pokazane w pracy [56].

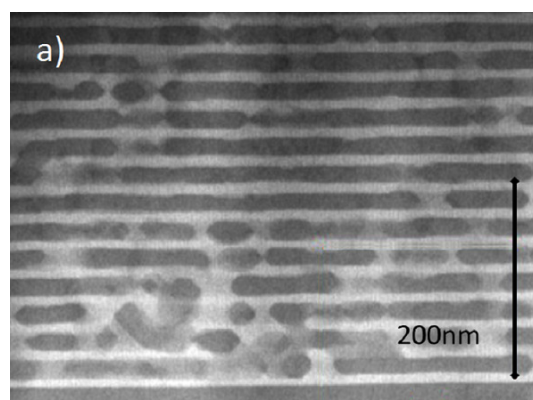
Inaczej wyglądają przemiany zachodzące podczas wzrostu wielowarstwowej struktury PbTe/CdTe [65]. W doświadczeniu tym nanoszone są na przemian cienkie warstwy PbTe i grubsze CdTe. W zależności od temperatury wzrostu otrzymywane są struktury o różnym charakterze. Tylko w niskich temperaturach zostaje zachowana warstwowa struktura próbki. Przy wyższej temperaturze powstają cienkie pionowe kolumny PbTe zanurzone w CdTe. Jest to zatem przemiana struktury 2-wymiarowej w 1-wymiarową. W jeszcze wyższych temperaturach oba materiały się całkowicie separują i CdTe zostaje odłożone na PbTe.

W niniejszym rozdziale konstruuje model wzrostu struktury wielowarstwowej PbTe/CdTe [66]. Uwzględnia on dyfuzję składników zarówno na powierzchni, jak i w objętości oraz zakłada wpływ gradientu temperatury na ich dynamikę. Na podstawie tego modelu przeprowadzam symulacje Monte Carlo dla różnych wartości temperatury. Otrzymane w ten sposób wyniki porównuję z doświadczeniem.

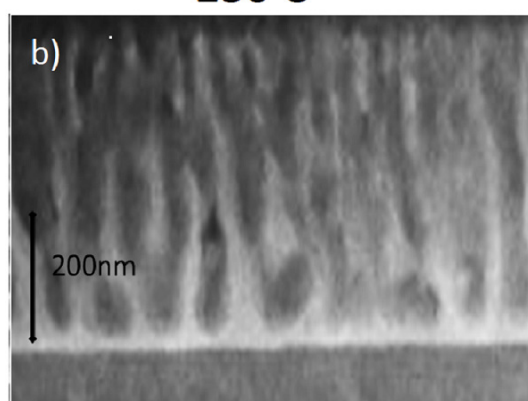
7.1 Wzrost wielowarstwowej struktury PbTe/CdTe - opis doświadczenia

Wzrost epitaksjalny kolejnych warstw PbTe i CdTe [65] jest rozszerzeniem doświadczenia grupy Groissa [56] na przypadek trójwymiarowy. Struktury PbTe/CdTe rosły na podłożu hybrydowym (100) CdTe/GaAs. Warstwa buforowa CdTe miała grubość około $4\ \mu\text{m}$. Na nią były nanoszone na przemian warstwy PbTe i CdTe, obie łącznie po 25 razy. Wzrost każdej warstwy PbTe trwał przez 60 s, natomiast każdej warstwy CdTe przez 180 s. Otrzymane struktury były na koniec pokrywane grubą warstwą CdTe w czasie 300 s. Natychmiast po tym podgrzewanie podłoża było wyłączane i próbka zaczynała się schładzać. Wzrost całej próbki trwał 1 godzinę i 45 minut. W celu zbadania wpływu temperatury na wzrost warstw doświadczenie zostało przeprowadzone w trzech różnych temperaturach: 230, 270 i 310°C . Przebieg doświadczenia i wszystkie pozostałe parametry były takie same dla wszystkich próbek.

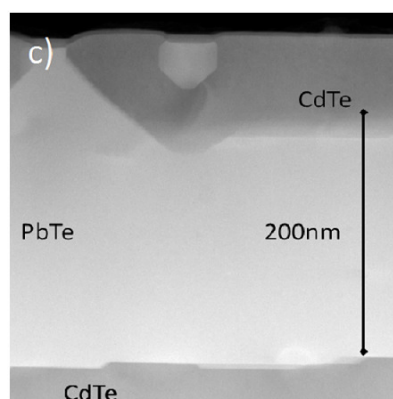
Analiza strukturalna próbek została wykonana przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej wysokiej rozdzielczości (HRXRD) oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Okazało się, że struktury otrzymane w różnych temperaturach znacznie różnią się od siebie. Są one przedstawione na rysunku 44. Tylko próbka, która rosła w najniższej badanej temperaturze (230°C , rysunek 44a) przejawia zamierzony, periodyczny charakter. Warstwy obu materiałów są ułożone poziomo, średnia grubość warstw PbTe obliczona z danych TEM wynosi 8,0 nm, natomiast średnia grubość CdTe wynosi 21,1 nm. Średnie szybkości wzrostu dla obu materiałów różnią się nieco i wynoszą $1,33\ \text{\AA s}^{-1}$ dla PbTe i $1,17\ \text{\AA s}^{-1}$ dla CdTe. Odstępstwo od regularnej struktury jest najsilniejsze



230°C



270°C



310°C

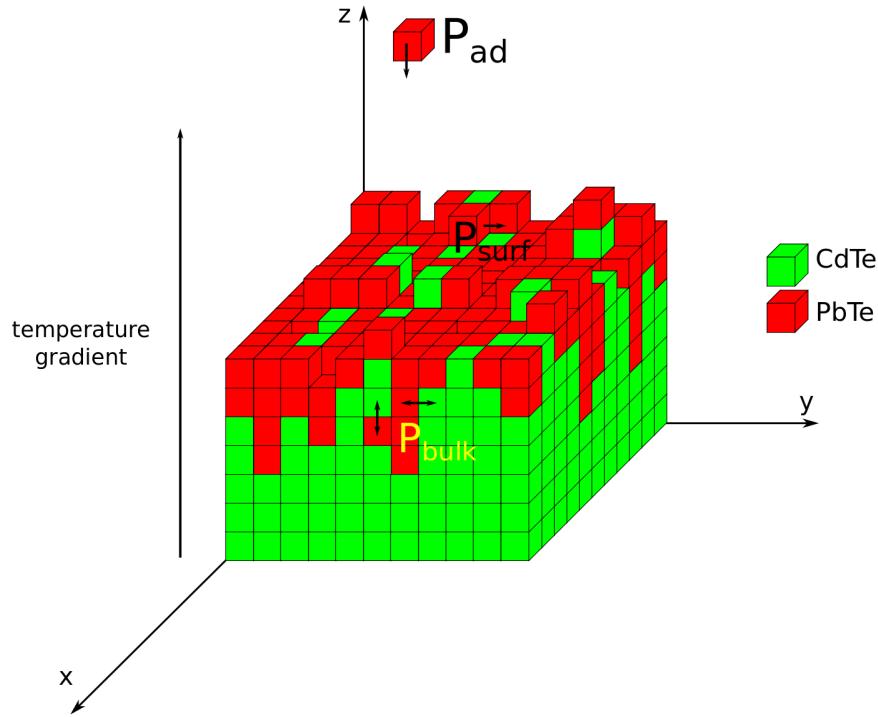
Rysunek 44: Struktury krystaliczne PbTe/CdTe otrzymane w różnych temperaturach wzrostu - wyniki eksperymentalne uzyskane metodą skaningowej transmisyjnej mikroskopii elektronowej przez grupę kierowaną przez prof. G. Karczewskiego z Instytutu PAN, opublikowane w pracy [66].

w warstwach znajdujących się blisko podłoża, czyli tych, które zostały odłożone najwcześniej i tym samym najdłużej przebywały w próbce. Oznacza to, że procesy, które decydowały o takim kształcie nie zachodziły na powierzchni lecz w objętości kryształu.

Struktura uzyskana w nieco wyższej temperaturze (270°C, rysunek 44b) ma zupełnie inny charakter. Nie istnieje w niej regularne uporządkowanie w poziome warstwy PbTe i CdTe. Zamiast tego, występują tutaj prostopadłe do podłoża kolumny PbTe. Ich średnica wynosi około 80 nm, a zatem około 10 razy więcej niż grubość warstw PbTe otrzymanych w niższej temperaturze. W pobliżu warstwy buforowej CdTe widoczne są również kropki kwantowe o średnicy około 86 nm. Charakteryzują się one bardzo symetrycznym kształtem bryły o ścianach zgodnych z kierunkami krystalograficznymi (100), (110) i (111) (jest to sześćo-ośmiościan rombowy mały). Taki kształt kropek kwantowych uzyskuje się w równowadze termodynamicznej, jeżeli energie powierzchni kontaktu między fazami dla każdej z tych ścian są sobie równe [57]. Wzrost w temperaturze 270° C został wykonany wielokrotnie i za każdym razem otrzymano podobne struktury.

Jeszcze inaczej wygląda struktura krystaliczna otrzymana w najwyższej temperaturze, 310°C. Oba składniki są całkowicie od siebie oddzielone. PbTe tworzy grubą warstwę na warstwie buforowej CdTe. CdTe natomiast zostało odłożone na PbTe w postaci wtrąceń o kształcie piramid. Ich średnia grubość została oszacowana na około 80 nm, co oznacza, że całkowita objętość CdTe jest znacznie mniejsza niż w przypadku temperatury 230°C, gdzie całkowita grubość wszystkich warstw CdTe (łącznie z ostatnią, pokrywającą całą próbkę) wynosiła 560 nm. Oznacza to, że około 480 nm CdTe uległo desorpcji z powierzchni próbki. Z drugiej strony, grubość warstwy PbTe wynosi około 200 nm, co jest zgodne z całkowitą grubością warstw PbTe odłożonych w temperaturze 230°C.

W trzech różnych temperaturach zostały zatem otrzymane trzy znacznie różniące się pod względem morfologicznym struktury. Z wyjątkiem temperatury wszystkie pozostałe parametry wzrostu dla każdej z trzech próbek były identyczne. Taki sam był również czas i kolejność odkładania poszczególnych składników. Podczas wzrostu materiał przebywał cały czas w stanie stałym, a zatem również dyfuzja w objętości zachodziła poprzez przebudowanie struktury krystalicznej. W niskiej temperaturze warstwy nie ulegają żadnym istotnym zmianom. Procesy dyfuzyjne są zbyt wolne. Niewielkie odstępstwa od regularnych warstw występują jedynie blisko podłoża. W wyższych temperaturach warstwy mogą już zmieniać swoją postać w trakcie wzrostu. Zgodnie z doświadczeniem opisanym w [56] powinny one zamienić się ostatecznie w kropki kwantowe. W doświadczeniu omówionym powyżej powstają jednak pionowe kolumny. Oznacza to, że w układzie występuje pewna anizotropia dyfuzji. Cząstki inaczej dyfundują w kierunku równoległym niż w kierunku prostopadłym do podłoża. Ponadto, w jeszcze wyższych temperaturach występuje separacja składników, podczas której CdTe osadza się na PbTe. Wskazuje to na asymetrię między tymi składnikami, która przejawia się inną reakcją na temperaturę.



Rysunek 45: Schemat modelu wzrostu niemieszalnych kryształów dwuskładnikowych.

7.2 Model wzrostu kryształów niemieszalnych

Procesem, który prowadzi do przemian morfologicznych w doświadczeniu opisanym powyżej jest dyfuzja składników względem siebie. Jest ona aktywowana termicznie, zatem im wyższa temperatura, tym szybciej obserwowane są przemiany. Ponieważ PbTe/CdTe jest układem niemieszalnym, w stanie podstawowym poszczególne składniki się separują. W oparciu o te obserwacje konstruuję trójwymiarowy sieciowy model wzrostu warstw krystalicznych z udziałem dwóch składników. Jest to model, na podstawie którego można wykonać symulacje kinetycznego Monte Carlo. Zakłada on, że w każdym kroku czasowym zachodzi kolejno kilka procesów dynamicznych, z których każdy ma pewne prawdopodobieństwo. Procesami tymi są: adsorpcja cząstek PbTe lub CdTe na powierzchni próbki, dyfuzja objętościowa i dyfuzja powierzchniowa. Schematycznie model ten został przedstawiony na rysunku 45. W każdym kroku nowe cząstki zostają zaadsorbowane na powierzchni kryształu. Następnie zachodzi dyfuzja w objętości kryształu, która polega na zamianie miejscami dwóch sąsiadujących ze sobą cząstek. Z punktu widzenia przemian morfologicznych istotne są jedynie procesy zamiany cząstek różnego rodzaju. W modelu zakładam, że dyfuzja objętościowa jest anizotropowa z wyróżnionym kierunkiem wzrostu kryształu. Jest ona w tym kierunku szybsza, co wiąże się z samym procesem wzrostu, jak również z gradientem temperatury. Pod koniec każdego kroku zachodzi również dyfuzja powierzchniowa. W jej trakcie cząstki znajdujące się na samej górze próbki dyfundują prostopadłe do kierunku wzrostu. Wszystkie trzy procesy dynamiczne zachodzą po kolei w każdym kroku czasowym i, jak zostanie pokazane w dalszej części rozdziału, przy odpowiednio dobranych parametrach odtwarzają struktury uzyskane w

doświadczeniu.

Niemieszalność PbTe i CdTe oznacza, że kryształy PbTe i CdTe mają wyższą energię wiązania w objętości niż energia warstwy granicznej między nimi. Energię na granicy można zatem wyrazić jako

$$E_{int} = \frac{1}{2} \left(E^{tot}[CdTe/PbTe] - \frac{1}{2} E^{tot}[CdTe] - \frac{1}{2} E^{tot}[PbTe] \right). \quad (71)$$

$E^{tot}[PbTe]$ i $E^{tot}[CdTe]$ oznaczają energie wiązania obliczone dla objętościowych kryształów PbTe i CdTe, natomiast $E^{tot}[CdTe/PbTe]$ jest energią próbki zawierającej wewnątrz warstwę graniczną. Zgodnie z obliczeniami w [58, 67, 68] energie warstw granicznych są podobne dla każdej z orientacji krystalograficznych (110), (100) i (111), i wynoszą około 12,5 meV/Å². Powyższe wyrażenie opisuje zatem koszt energetyczny stworzenia granicy między różnymi składnikami. Jest on równy różnicy średniej energii wiązań takich samych składników i energii wiązań różnych składników. To właśnie wartości tych energii decydują o ostatecznym kształcie struktur obserwowanych w doświadczeniu. W opisie gruboziarnistym (ang. coarse grain description) można przyjąć, że w moim modelu sieciowym każdy węzeł odpowiada pojedynczej komórce kryształu PbTe lub CdTe o stałej sieci a . Całkowitą energię układu w danym stanie można zatem zapisać jako

$$H = x_{PbTe} E^{tot}[PbTe] + x_{CdTe} E^{tot}[CdTe] + J_{nn} \sum_{\langle i,j \rangle}^{nn} n_{PbTe}^i n_{CdTe}^j + J_{nnn} \sum_{\langle i,j \rangle}^{nnn} n_{PbTe}^i n_{CdTe}^j, \quad (72)$$

gdzie x_{PbTe} i x_{CdTe} są ułamkami poszczególnych składników w całym układzie, natomiast składniki z sumami opisują oddziaływania między najbliższymi (nn) i następnymi najbliższymi (nnn) sąsiadami różnego typu. J_{nn} i J_{nnn} są odpowiadającymi im stałymi oddziaływania, natomiast $n_{PbTe(CdTe)}^i = 0; 1$ jest obsadzeniem węzła i przez PbTe(CdTe). Przyjmuję wartości $J_{nn} = 13$ meV i $J_{nnn} = 40$ meV, co odtwarza energie warstw granicznych obliczone w [58, 67, 68]. Parametry te równe są tak naprawdę różnicy między energią oddziaływania takich samych cząstek a energią oddziaływania różnych cząstek. Fakt, że J_{nnn} jest większe niż J_{nn} oznacza, że w wyniku istnienia warstwy granicznej oddziaływanie między następnymi najbliższymi sąsiadami jest jeszcze bardziej osłabione niż pomiędzy najbliższymi sąsiadami.

Symulacje Monte Carlo wzrostu struktury PbTe/CdTe przeprowadzam na sieci o symetrii regularnej. Używana w symulacjach sieć ma rozmiar w kierunkach prostopadłych do wzrostu (xy) równy 80x80 cząstek. W kierunkach tych obowiązują okresowe warunki brzegowe. Maksymalny rozmiar w kierunku wzrostu (z) wynosi 300 cząstek. W chwili rozpoczęcia symulacji na samym dole układu znajduje się gruba warstwa CdTe. Reprezentuje ona obecną w doświadczeniu warstwę buforową CdTe o grubości 4 μ m, która jest umieszczona między podłożem a strukturą PbTe/CdTe. W rzeczywistości jest ona o kilku rzędów wielkości grubsza niż warstwy nakładane na niej w wyniku dalszego wzrostu, jednak z powodu ograniczeń związanych z obliczeniami numerycznymi w symulacji warstwa ta ma grubość tylko 50 stałych sieci.

Symulacja rozpoczyna się od adsorpcji nowych cząstek na obecnej już warstwie CdTe. Są one umieszczane w losowo wybranych węzłach znajdujących się bezpośrednio nad cząstkami już zaadsorbowanymi. Prawdopodobieństwo adsorpcji wyrażone w liczbie pojedynczych warstw na

krok Monte Carlo wynosi $P_{ad} = 2 \cdot 10^{-13}$ ML/MC. Przy wybraniu odpowiedniej skali czasu wartość ta jest równoważna szybkości wzrostu warstw w doświadczeniu 1,3 Å/s. Wzrost kolejnych warstw odbywa się w takiej samej kolejności jak w doświadczeniu. Rodzaj adsorbowanych cząstek zmienia się periodycznie, począwszy od PbTe. Przy ustalonej szybkości wzrostu czasy trwania adsorpcji cząstek danego rodzaju są tak wybrane, aby grubości warstw PbTe i CdTe zgadzały się z tymi zmierzonymi w doświadczeniu. Przy uwzględnieniu wartości stałych sieci dla tych materiałów potrzeba około 12 warstw atomowych PbTe i 32 CdTe.

W każdym kroku Monte Carlo następnym procesem po zaadsorbowaniu nowych cząstek jest dyfuzja. Model uwzględnia dwa typy dyfuzji - objętościową i powierzchniową. Dyfuzja jest aktywowana termicznie, co oznacza, że istnieje pewna bariera energetyczna na pojedynczy proces, którym jest przeskok cząstki. Ponadto częstość przeskoku zależy od energii stanu początkowego i końcowego. W pierwszej kolejności przeprowadzana jest dyfuzja objętościowa. Polega ona na zamianie miejscami dwóch sąsiadujących ze sobą cząstek różnego typu. W modelu nie zakładam żadnego konkretnego mechanizmu tej zamiany. W prawdziwym układzie może ona się odbywać na przykład poprzez wakansje lub położenia międzywęzłowe. Każdy z tych procesów ma pewną barierę energetyczną i efektywnie daje się je opisać jako zamianę dwóch najbliższych sąsiadów różnego typu. Podczas symulacji wybierana jest losowo cząstka w kryształce, a następnie, również losowo, wybierany jest jeden z jej sześciu najbliższych sąsiadów. Jeżeli wybrane cząstki są różnego typu, są one zamieniane z prawdopodobieństwem równym

$$P_{bulk} = \nu_0 \exp\left(-\frac{B}{k_B T}\right) \times \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{dla } \Delta E \geq 0 \\ 1 & \text{dla } \Delta E < 0 \end{cases}, \quad (73)$$

gdzie ΔE oznacza zmianę energii układu związaną z zamianą cząstek. W każdym kroku Monte Carlo losowanie cząstki i próba jej zamiany z sąsiadem są powtarzane tyle razy, ile wynosi całkowita liczba cząstek w układzie. Zmiana energii układu w wyniku przeskoku ΔE jest liczona według wzoru (72) na całkowitą energię układu. ν_0 jest częstością drgań sieci krystalicznej, natomiast B jest barierą energetyczną na pojedynczy przeskok. Oba te parametry można oszacować na podstawie analizy danych doświadczalnych. Przy założeniu, że przemiany morfologiczne w układzie mają charakter dyfuzyjny rozmiary powstałych struktur powinny być proporcjonalne do pierwiastka z iloczynu współczynnika dyfuzji i czasu, $\delta x = \sqrt{Dt}$. Współczynnik dyfuzji można zapisać jako $D = \nu_0 a^2 \exp(-E_D/k_B T)$. Stąd można wyznaczyć parametry ν_0 i E_d na podstawie rozmiarów charakterystycznych struktur w różnych temperaturach. Całkowity czas wzrostu próbki wynosi $t=6300$ s. W temperaturze 230°C rozmiar charakterystyczny warstw położonych najbliżej podłoża, czyli tych, które znajdowały się w próbce najdłużej wynosi około $\lambda_1 = 20$ nm. Natomiast w 270°C powstałe kolumny mają średni rozmiar około $\lambda_2 = 60$ nm. Stąd otrzymujemy $\nu_0 = 10^{12} s^{-1}$ i $E_D = 1,3$ eV. Wysokość bariery energetycznej, którą dostaliśmy jest jednak powiększona o energię wiązań cząstek tego samego typu, po odjęciu jej dostaję $B = 760$ meV. Jest to wartość użyta w symulacjach.

Do tej pory zdefiniowany powyżej proces dyfuzji objętościowej nie wyróżnia żadnego kierunku

w kryształach. W doświadczeniu obserwuje się jednak, że wyróżniony jest kierunek pionowy, czyli kierunek wzrostu kryształu. To właśnie wzdłuż niego powstają kolumny podczas wzrostu w temperaturze 270°C. Również w temperaturze 310°C składniki są oddzielone od siebie wzdłuż płaszczyzny prostopadłej do kierunku pionowego. Źródłem takiej anizotropii może być sam proces wzrostu. Powierzchnia kryształu jest w pewien sposób wyróżniona jako miejsce, do którego przyklejają się nowe cząstki. Są one słabiej związane niż cząstki w objętości. Może to powodować, że bliżej powierzchni jest więcej wakansji niż w objętości i w związku z tym cząstki szybciej dyfundują wzdłuż kierunku wzrostu niż prostopadle do niego. Oprócz tego anizotropia może być związana z tym, że podczas wzrostu próbka podgrzewana jest od dołu. Jest to źródłem gradientu temperatury w kierunku wzrostu, co również może powodować przyspieszenie dyfuzji. W modelu uwzględniam to poprzez dodanie do różnicy energii ΔE we wzorze (73) członu $\Delta E_z = k(z_1 - z_0)/a$, gdzie z_0 i z_1 oznaczają odpowiednio początkową i końcową współrzędną z położenia cząstki, która została wybrana jako pierwsza w procesie przeskoku, k jest parametrem, natomiast a jest stałą sieci. Wprowadzenie tego członu powoduje, że przeskoki cząstek wzdłuż osi z odbywają się częściej niż wzdłuż pozostałych osi. Jest to zatem dyfuzja z wymuszeniem, która w wielu układach przyczynia się do powstawania struktur paskowych [69, 70, 71].

Oprócz anizotropii dyfuzji w doświadczeniu zaobserwowana została pewna asymetria między PbTe i CdTe. Jest ona najbardziej widoczna w najwyższej badanej temperaturze, 310°C, kiedy CdTe zostaje odłożone na samej górze próbki, a PbTe poniżej. PbTe i CdTe różnią się nie tylko strukturą krystaliczną, ale również przewodnością cieplną. Wynosi ona 1,9 W/mK dla PbTe i 6,2 W/mK dla CdTe. Z tego powodu gradient temperatury powinien inaczej oddziaływać na każdy z tych składników. CdTe ma większą przewodność cieplną, a zatem szybciej się nagrzewa, co powoduje, że w trakcie wzrostu wykonuje więcej przeskoków niż PbTe. Dlatego w wyższych temperaturach PbTe osadza się na dole, natomiast CdTe na górze. Przyjmuję wartości parametrów $k_{PbTe} = 26$ meV i $k_{CdTe} = 29$ meV. Różnica między tymi parametrami zapewnia istnienie wyróżnionego kierunku wymuszenia w układzie.

W każdym kroku Monte Carlo po dyfuzji objętościowej zachodzi dyfuzja powierzchniowa. Realizowana jest ona poprzez losowe wybranie cząstki należącej do powierzchni, a następnie jednego z czterech kierunków jej przeskoku. Powierzchnię stanowią cząstki znajdujące się na samej górze próbki, czyli te, nad którymi nie ma już żadnych innych cząstek. Wobec tego najpierw wybierane są losowo współrzędne x i y , a następnie na ich podstawie ustalana jest współrzędna z cząstki na powierzchni. Potem wybierany jest kierunek na powierzchni, w którym cząstka miałaby skoczyć. W odróżnieniu od dyfuzji objętościowej cząstka nie zamienia się miejscami z inną cząstką, ale jest przenoszona na sąsiednie wolne położenie na powierzchni. Proces ten może się odbyć tylko wtedy, gdy współrzędna z położenia cząstki po przeskoku jest nie większa niż przed przeskakiem. Takie ograniczenie powoduje, że dyfuzja powierzchniowa będzie prowadzić do wygładzania się powierzchni. Prawdopodobieństwo pojedynczego przeskoku wynosi

$$P_{surface} = \nu_0 \exp\left(-\frac{B}{k_B T}\right) \times \begin{cases} \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) & \text{dla } \Delta E \geq 0 \\ 1 & \text{dla } \Delta E < 0 \end{cases} . \quad (74)$$

Próba takiego przeskoku jest powtarzana tyle razy, ile jest cząstek na powierzchni, a zatem $80 \times 80 = 6400$. Wartości ν_0 i B są takie same jak w przypadku dyfuzji objętościowej.

W opisanym powyżej modelu istnieje kilka parametrów materiałowych, od których zależy ewolucja układu: P_{ads} , J_{nn} , J_{nnn} , k_{PbTe} , k_{CdTe} , B oraz ν_0 . Są to parametry charakteryzujące układ i zakładam, że ich wartości są stałe dla każdej realizacji doświadczenia. Konkretnie ich wartości zostały omówione powyżej. Parametrami zewnętrznymi są natomiast temperatura oraz kolejność i czas odkładania składników na próbce. W symulacjach badam zachowanie układu przy stałych parametrach materiałowych w zależności od parametrów zewnętrznych.

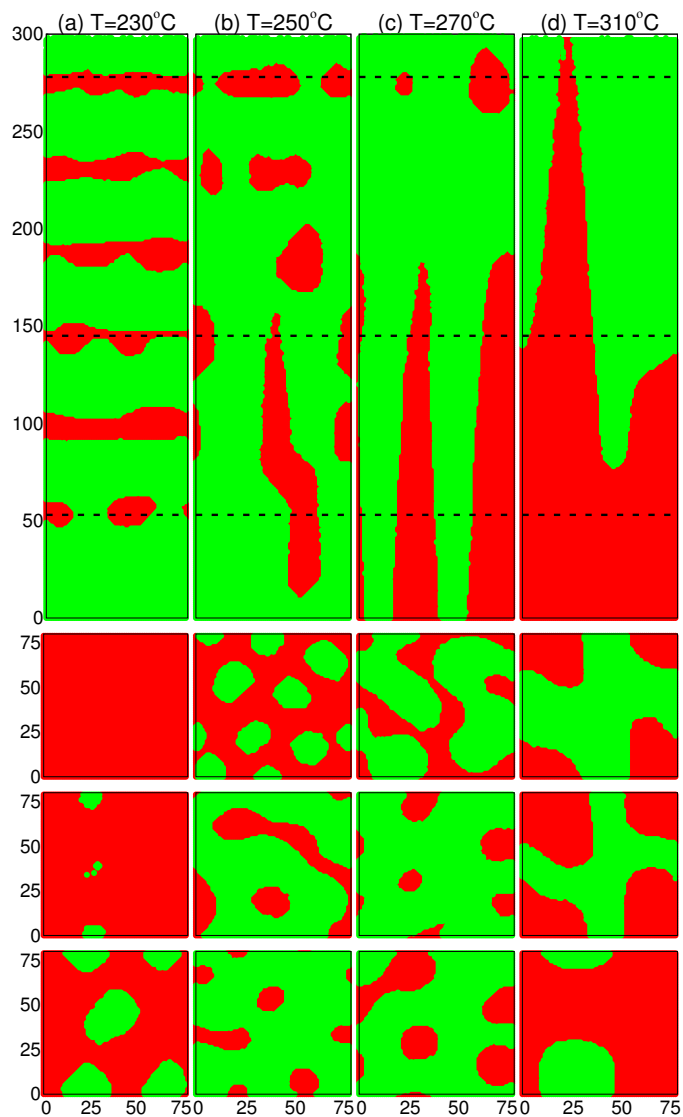
7.3 Wyniki

7.3.1 Wzrost struktury wielowarstwowej PbTe/CdTe

Stosując model Monte Carlo opisany w poprzednim podrozdziale symuluję morfologiczne przemiany obserwowane w doświadczeniu ze wzrostem struktur wielowarstwowych PbTe/CdTe [65]. Przy stałych wartościach parametrów materiałowych wykonuję symulacje dla kilku różnych wartości temperatury. Kolejność i czas nakładania poszczególnych składników są takie jak w doświadczeniu. Symulacje przeprowadzam aż do odłożenia się kilku powtórzeń warstw krystalicznych. Wyniki symulacji są przedstawione na rysunku 46. Pokazują one przekrój poprzeczny w kierunku pionowym, czyli w kierunku wzrostu, jak również przekroje poziome na trzech różnych wysokościach. Pozwala to na bardziej dokładne zobrazowanie powstałych struktur. Oprócz trzech temperatur doświadczalnych, czyli 230°C, 270°C i 310°C są tam pokazane rezultaty dla temperatury pośredniej, 250 °C.

W najniższej temperaturze 230°C widać, że zostało odłożonych sześć warstw PbTe/CdTe. Ponad warstwą buforową CdTe widocznych jest sześć całych warstw PbTe, pięć całych CdTe i jedna cienka warstwa CdTe na samej górze struktury. Tak samo jak w doświadczeniu, w 230°C struktura wykazuje uporządkowany, warstwowy charakter. Można jednak zauważyć, że warstwy nałożone najwcześniej, czyli te znajdujące się najniżej różnią się swoją strukturą od tych nałożonych później. Widać to również na przekrojach poziomych. Pierwsza od góry warstwa PbTe nie zawiera w sobie żadnych dziur zapełnionych CdTe. Pojawiają się one jednak w niższych warstwach. W najniższej z nich widocznych jest kilka dziur o dużych rozmiarach. Wskazuje to na początek przeporządkowywania się poziomych, dwuwymiarowych warstw PbTe w jednowymiarową sieć perkolacyjną, a następnie w kropki kwantowe. Warstwy, które przebywały w temperaturze wzrostu dłużej uległy większym przemianom, niż te, które zostały odłożone później. Procesem, który prowadzi do tych przemian jest dyfuzja objętościowa. Wszystkie te obserwacje są zgodne z wynikami doświadczenia [65].

W pozostałych temperaturach według identycznego schematu zostały nałożone dokładnie te same ilości PbTe i CdTe. Jednak, jak widać na rysunku 46, struktury, które się utworzyły mają zupełnie inny charakter. Nie istnieje struktura periodyczna lub jest ona słabo widoczna. W temperaturze 270°C na dole próbki pojawiły się pionowe kolumny PbTe zanurzone w CdTe. Powyżej



Rysunek 46: Pionowe (góra) i poziome (trzy dolne rzędy) przekroje poprzeczne struktur powstających podczas wzrostu PbTe/CdTe w symulacjach Monte Carlo. Linie przerywane na górnych wykresach narysowane są na tych wysokościach, dla których przedstawione są przekroje poziome na dole (w kolejności od najwyższej).

nich widoczne są kropki PbTe. W przekroju poziomym widać, że średnica kolumn jest większa niż początkowa szerokość warstw PbTe. Powstawanie kolumn jest spowodowane anizotropią dyfuzji, która jest szybsza w kierunku pionowym niż poziomym. Obserwuje się również, że średnica kolumn rośnie w kierunku dołu próbki. Wiąże się to z silniejszym wymuszeniem dla CdTe niż PbTe. Na samym dole kolumny stają się tak szerokie, że zaczynają się sklejać.

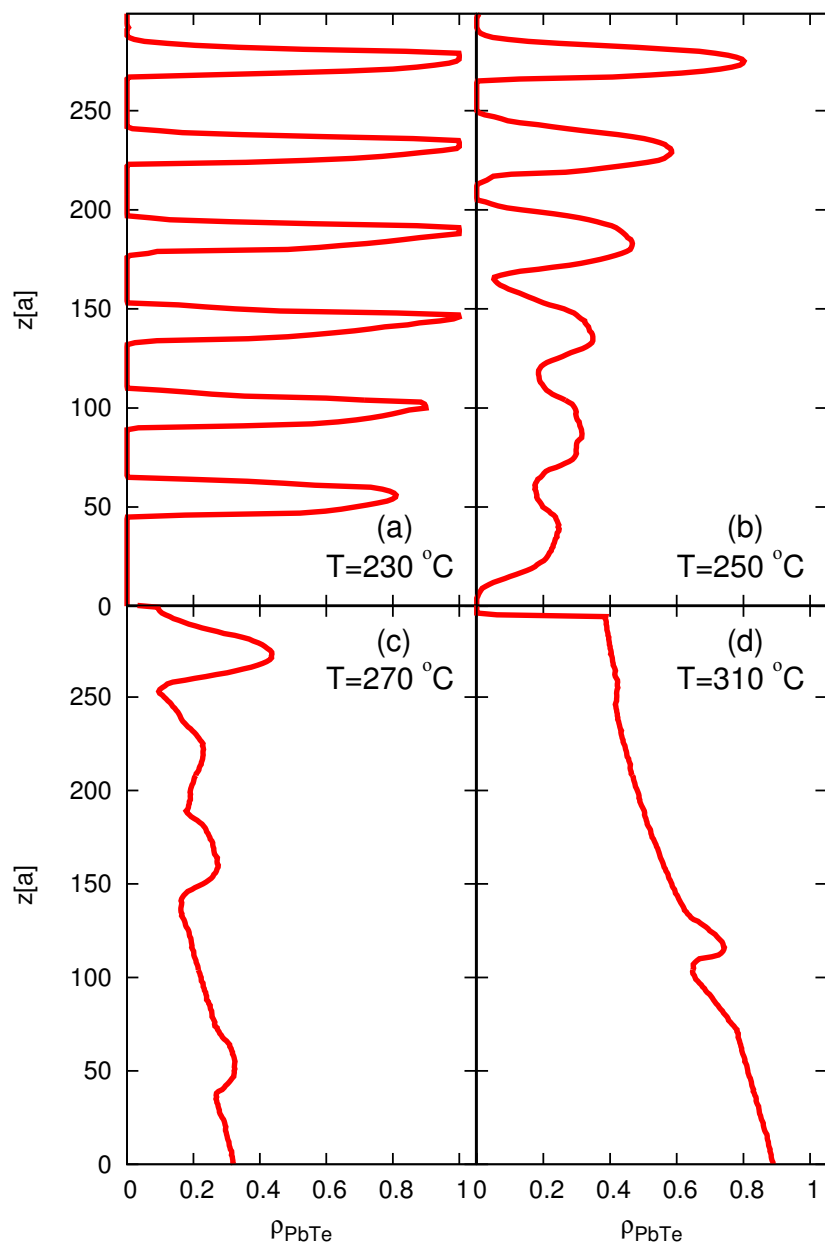
Na rysunku 46 jest również przedstawiona struktura w temperaturze 250°C, czyli między dwiema temperaturami omówionymi powyżej. Również widoczne są w niej kolumny, jednak są one krótsze i cieńsze niż w strukturze powstałej w 270°C. Wzrost temperatury przyspiesza dyfuzję, co prowadzi do powstawania większych struktur. Oprócz tego na górze próbki widać poziome warstwy, które przekształcają się powoli w sieć perkolacyjną. Pośrodku widać natomiast kropki kwantowe. Struktura ta ma zatem charakter pośredni między strukturami otrzymanymi przy 230°C i 270°C.

Najbardziej na prawo na rysunku 46 pokazana jest struktura w najwyższej temperaturze, 310°C. Widać na niej separację PbTe i CdTe. PbTe przemieszcza się na sam dół próbki, natomiast CdTe na górę. Takie zachowanie w tej temperaturze zostało również zaobserwowane w doświadczeniu, gdzie oba składniki dyfundowały w taki sposób, że powstała duża warstwa PbTe między warstwą buforową CdTe i cienką warstwą CdTe na górze. W symulacji jednak grubość buforowej warstwy CdTe była zbyt mała i w rezultacie cała przemieściła się na górę układu. Pomimo to tendencja do separacji materiałów jest widoczna w tej temperaturze. Jest ona spowodowana niewielką różnicą parametrów k_{PbTe} i k_{CdTe} w modelu.

Możemy wyznaczyć gęstość składnika PbTe na danej wysokości według wzoru

$$\rho_{PbTe}^z(\mathbf{r}, z, t) = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{x,y} \phi_{PbTe}(x, y, z, t), \quad (75)$$

gdzie funkcja $\phi_{PbTe}(x, y, z, t)$ przyjmuje wartość 1 dla węzłów obsadzonych przez PbTe i 0 w pozostałych przypadkach. Sumowanie odbywa się po wszystkich wartościach współrzędnych x i y przy ustalonej współrzędnej z oraz czasie t . N_x i N_y są rozmiarami układu w kierunkach x i y , w symulowanym tutaj układzie, $N_x = N_y = 80$. Na rysunku 47 pokazana jest zależność tej funkcji od z dla ostatniego zapisanego kroku symulacji, czyli dla stanu z rysunku 46. W temperaturze 230°C widać, że wszystkie warstwy są od siebie wyraźnie odseparowane. Tylko pierwsza i druga warstwa od dołu mają mniejszą gęstość PbTe i są szersze. Jest to związane z powstawaniem w nich dziur CdTe, co zostało omówione wcześniej. Dla pozostałych warstw gęstość osiąga wartość 1 na pewnych wysokościach z . W strukturze powstałej w 250°C charakter warstwowy również jest widoczny, jednak tylko trzy górne warstwy są od siebie wyraźnie oddzielone. Na dole próbki widać sklejanie się warstw, w wyniku którego powstają pionowe kolumny. W 270°C tylko najwyższa warstwa jest zachowana, jednak gęstość PbTe jest w niej niższa. Natomiast w najwyższej z badanych temperatur, czyli w 310°C nie ma żadnego uporządkowania struktur ani w warstwy ani w kolumny, istnieje natomiast całkowita separacja składników w układzie z PbTe na dole i CdTe na górze.



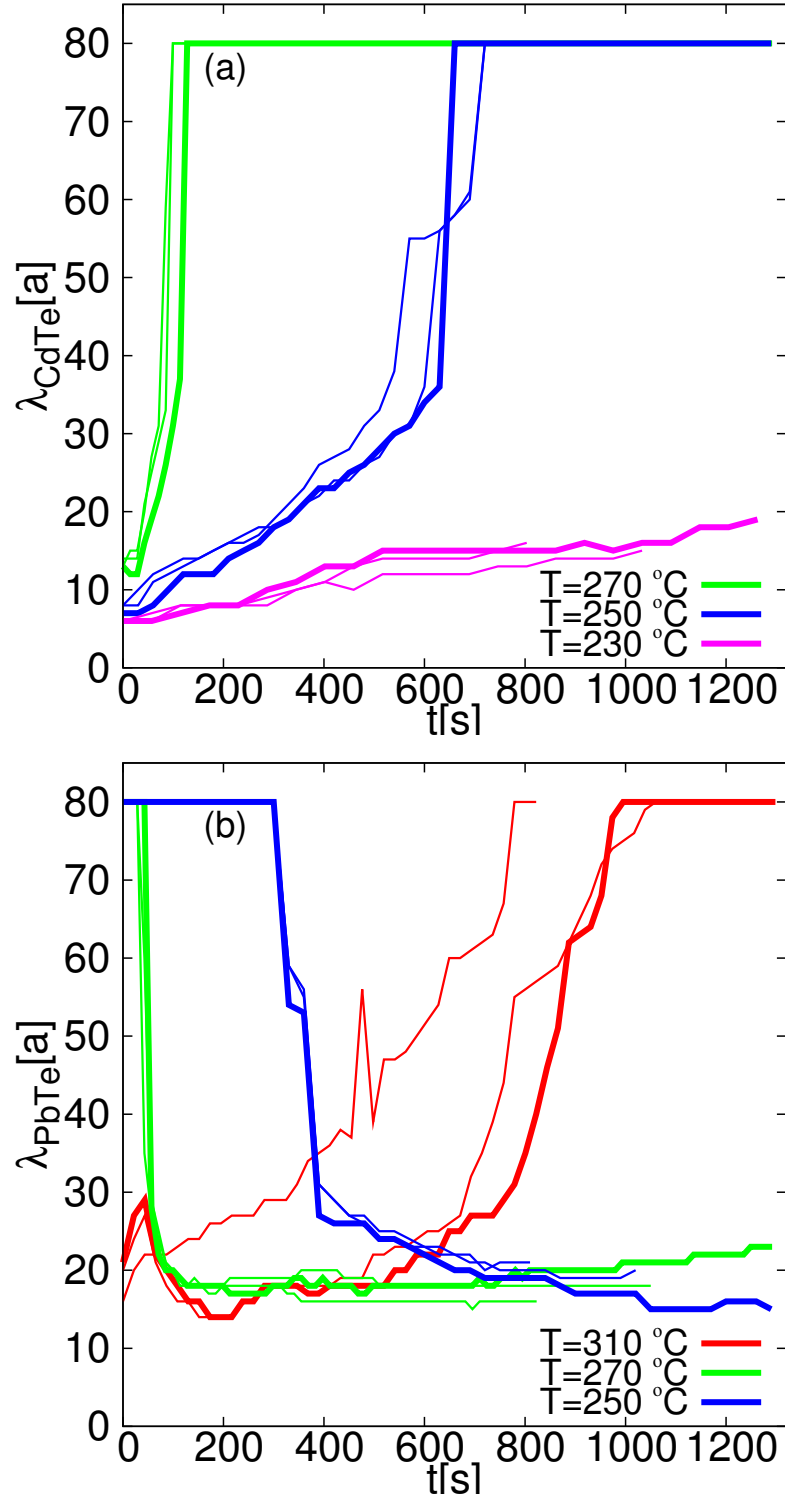
Rysunek 47: Gęstość PbTe wzdłuż osi z w temperaturze 230°C (a); 250°C (b); 270°C (c); 310°C (d).

Omawiane powyżej struktury powstały w wyniku procesu dyfuzji objętościowej. Z powodu niemieszalności składników przyczynia się ona do reorganizacji struktur w objętości. Ponieważ dyfuzja objętościowa trwa od początku wzrostu, warstwy znajdujące się najniżej podlegały jej dłużej niż te na wierzchu próbki. Można zatem powiedzieć, że struktury znajdujące się na różnych wysokościach reprezentują różne chwile czasu. Ewolucja czasowa struktury może być dokładniej przeanalizowana za pomocą następującej funkcji korelacji

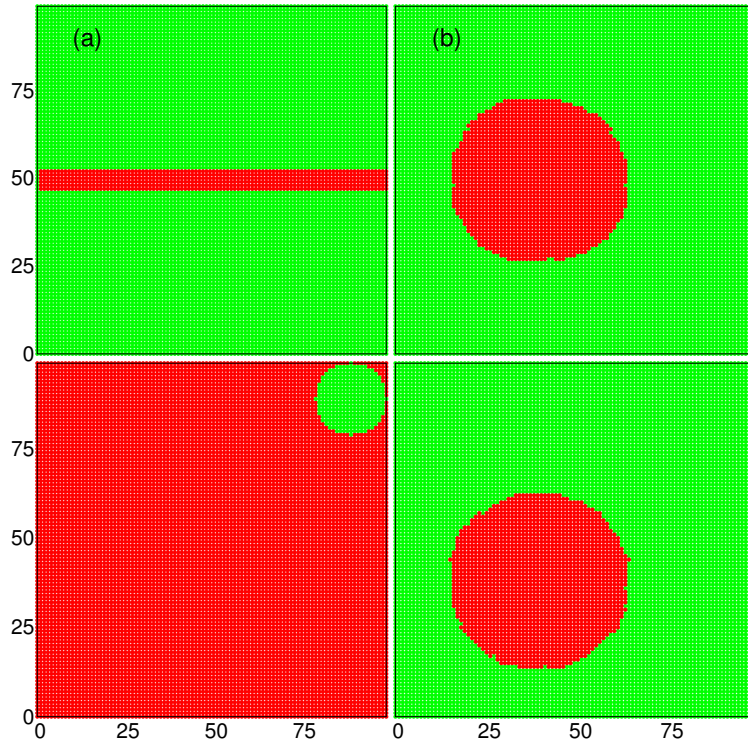
$$C_{\alpha}(r, z, t) = \langle \phi_{\alpha}(x, y, z, t) \phi_{\alpha}(x + r_x, y + r_y, z, t) \rangle, \quad (76)$$

gdzie α może być PbTe lub CdTe. Symbol $\langle \rangle$ oznacza uśrednianie po wszystkich współrzędnych x i y w danej warstwie na wysokości z . Funkcja opisuje korelację obsadzenia w odległości $\mathbf{r}$ na wysokości z oraz w czasie t . Ponieważ model jest izotropowy w płaszczyźnie xy , można uśrednić funkcję korelacji w kierunkach x i y i wyrazić ją jako funkcję $r = |\mathbf{r}|$. Przeanalizujmy dla przykładu zachowanie funkcji C_{PbTe} w przypadku ogólnym. Dla $r = 0$ jej wartość jest równa liczbie cząstek PbTe w wybranej warstwie i chwili czasu. Jeżeli cała warstwa składa się z cząstek PbTe, funkcja ma stałą wartość w całym zakresie r . Jednak w przypadku obecności struktur PbTe zanurzonych w CdTe funkcja ta maleje aż do osiągnięcia odległości równej charakterystycznemu rozmiarowi struktur. Ponieważ w warstwie jest zazwyczaj kilka struktur, kiedy r przekracza odległość między nimi, wartość funkcji korelacji może ponownie zacząć rosnąć. Definiuję długość korelacji λ_{PbTe} jako odległość, dla której funkcja korelacji przyjmuje minimum. Może ona zostać użyta do zbadania zmian charakterystycznych rozmiarów struktur PbTe w CdTe w czasie oraz wysokości. Analogicznie można zdefiniować długość korelacji struktur CdTe w PbTe, λ_{CdTe} .

Rysunek 48 pokazuje w różnych temperaturach długości korelacji λ_{PbTe} i λ_{CdTe} jako funkcje czasu dla trzech warstw PbTe, których przekroje poprzeczne zostały wcześniej przedstawione w dolnej części rysunku 46. Krzywe zostały tak przesunięte, aby chwila 0 odpowiadała początkowi nakładania danej warstwy. Widać, że dla tej samej temperatury wszystkie krzywe mają bardzo podobny przebieg. Najgrubsza z trzech krzywych dla każdej temperatury odpowiada dolnej warstwie, która jest odkładana na samym początku. Dla temperatury 230°C widoczny jest wzrost λ_{CdTe} od bardzo niskiej wartości do około 20a. Jest to związane z pojawianiem się dziur CdTe w warstwie PbTe, co widać również na rysunku 46a. W przekroju poprzecznym można również zauważyć, że powstałe dziury rzeczywiście mają taki rozmiar. W temperaturach 250°C i 270°C wzrost struktur CdTe jest znacznie szybszy i ostatecznie osiągają one rozmiar całego układu. Jednocześnie struktury PbTe ulegają rozpadowi i ich charakterystyczne rozmiary gwałtownie spadają do około 15a dla 250°C i około 22a dla 270°C. Jest to związane z przekształcaniem się poziomych warstw PbTe w pionowe kolumny. Wartości λ_{PbTe} odpowiadają średnicom tych kolumn. W każdej z omówionych do tej pory temperatur krzywe dla różnych warstw znajdują się blisko siebie. Potwierdza to rolę dyfuzji objętościowej w powstawaniu kolumn. Ponadto w wyższej temperaturze kolumny mają większą średnicę. Zupełnie inaczej wygląda ewolucja układu w temperaturze 310°C. Odpowiadająca jej długość korelacji λ_{PbTe} przedstawiona jest na rysunku 46b. Powstająca struktura PbTe osiąga ostatecznie rozmiar całego układu. Poszczególne krzywe nie leżą tak blisko siebie, co



Rysunek 48: Długość korelacji (a) λ_{CdTe} dla temperatur $T=230^\circ\text{C}$; 250°C ; 270°C oraz (b) λ_{PbTe} dla $T=250^\circ\text{C}$; 270°C ; 310°C jako funkcja czasu $t - t_0$. Trzy krzywe dla tej samej temperatury odpowiadają różnym warstwom w próbce. Dla każdej z nich t_0 oznacza czas, w którym rozpoczęło się jej odkładanie. Najgrubsza z linii odpowiada pierwszej, dolnej warstwie.



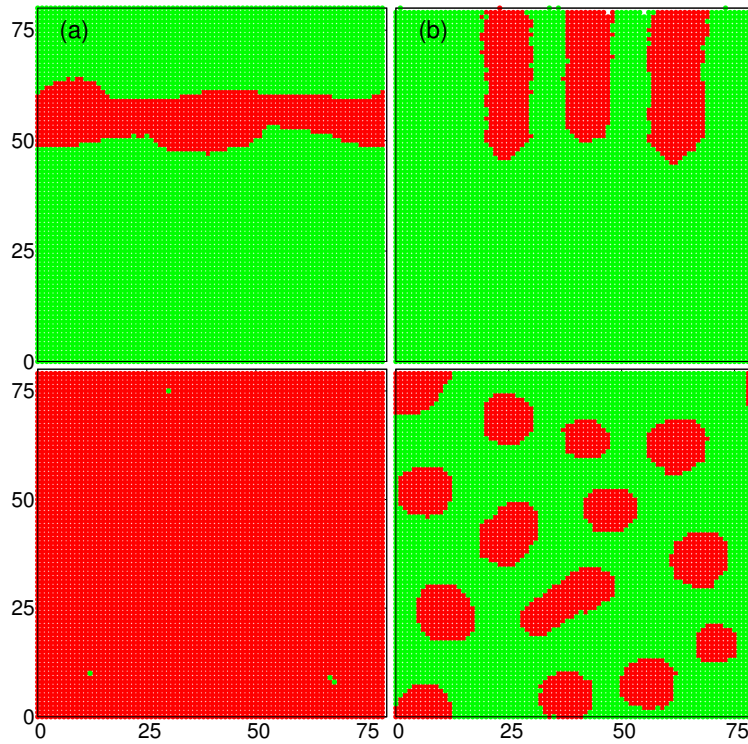
Rysunek 49: Przemiana w jednowarstwowym układzie wygrzewanym w temperaturze 350°C . Lewa strona (a) pokazuje początkową konfigurację, natomiast prawa (b) układ po wygrzaniu. Górne obrazki przedstawiają pionowe przekroje poprzeczne, natomiast dolne poziome.

wskazuje, że przemiana ta odbywa się bardziej chaotycznie. Nie dochodzi do uporządkowania w poziome warstwy i układ od razu zaczyna się przeporządkowywać jako całość.

7.3.2 Rola dyfuzji objętościowej

W poprzednim podrozdziale pokazano, że model wzrostu z wymuszeniem odtwarza wszystkie struktury obserwowane w doświadczeniu. Wymuszenie jest związane z kierunkiem wzrostu struktury krystalicznej, jak również z obecnością gradientu temperatury. Prowadzi ono do powstawania wydłużonych kolumn. Można się zatem spodziewać, że bez anizotropii początkowo poziome warstwy przekształcą się w kropki o bardzo symetrycznym kształcie. Takie zachowanie zostało rzeczywiście zaobserwowane w kilku doświadczeniach [56, 57, 60] związanych z wygrzewaniem pojedynczej cienkiej warstwy PbTe zanurzonej w objętościowym materiale CdTe. Opisany w tym rozdziale model odtwarza wyniki również tych doświadczeń.

Symulację przeprowadzam przy tych samych parametrach materiałowych, ale bez wzrostu kryształu, a zatem również bez dyfuzji powierzchniowej. Obecna jest tylko dyfuzja objętościowa, która jednak jest tym razem izotropowa ze względu na brak wzrostu i gradientu temperatury. Początkowa konfiguracja układu jest pokazana po lewej stronie rysunku 49. Sześć równoległych atomowych warstw PbTe jest zanurzonych w objętościowym materiale CdTe. Ponieważ napięcie powierzchniowe idealnie gładkiej warstwy jest zbyt silne, aby cokolwiek zaczęło się w niej dziać, zaczynam od warstwy z dziurą o średnicy $20a$ wypełnioną CdTe. Takie dziury zostały zaobser-



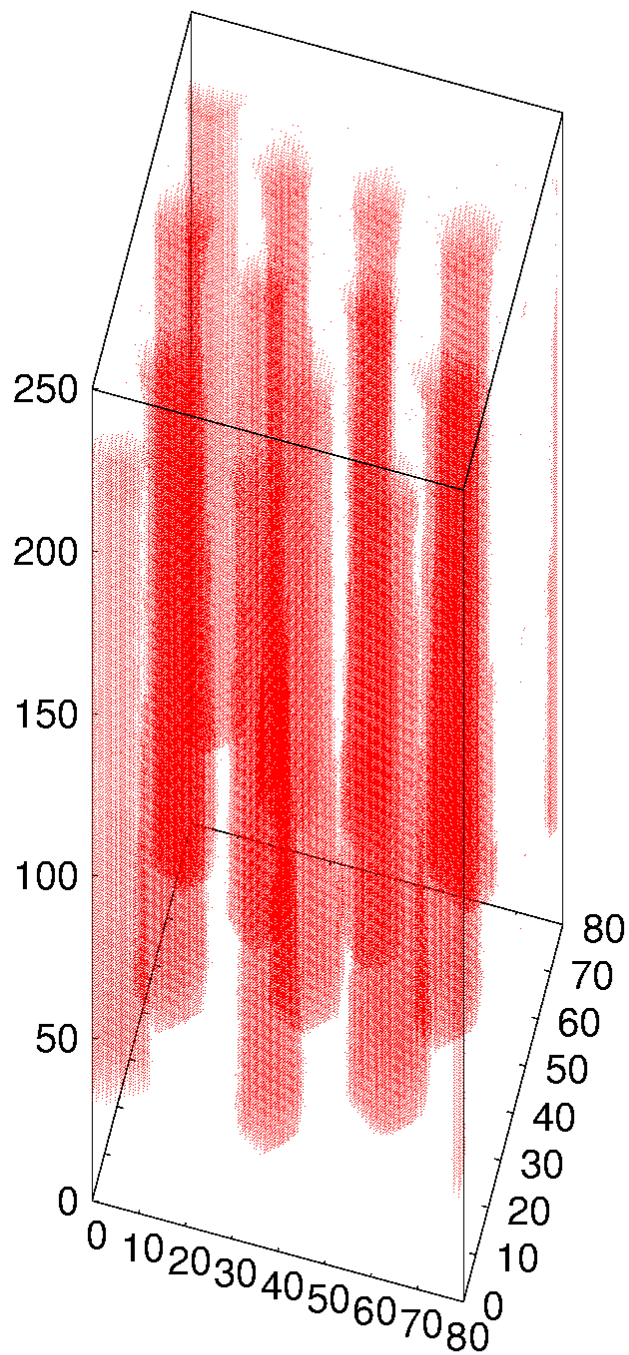
Rysunek 50: Porównanie wzrostu dwóch układów w temperaturze 230°C. Po lewej stronie (a) pokazana jest struktura 12PbTe/32CdTe, natomiast po prawej (b) 1PbTe/3CdTe. Górne obrazki przedstawiają pionowe przekroje poprzeczne, natomiast dolne poziome.

wowane również w doświadczeniu przed rozpoczęciem procesu wygrzewania [56]. To właśnie ich obecność w układzie zapewnia, że warstwa PbTe ulega przemianom. Symulację przeprowadzam dla 350°C, czyli dla najwyższej temperatury badanej w [56]. Wynik wygrzewania po 13 minutach jest widoczny po prawej stronie rysunku 49. Obecna na początku dziura powiększa się, co powoduje również zmianę kształtu warstwy. Ostatecznie przekształca się ona w bryłę o kształcie przypominającym obserwowany w doświadczeniach oraz przewidywany teoretycznie sześćo-ośmiościan rombowy mały z wyróżnionymi ścianami wzdłuż różnych orientacji.

7.3.3 Rola dyfuzji powierzchniowej

Jak już zostało pokazane wcześniej, dyfuzja objętościowa jest głównym procesem przyczyniającym się do przemian morfologicznych w układach PbTe/CdTe. Jednak w modelu oprócz niej występuje również dyfuzja powierzchniowa i jej szybkość jest taka sama co do rzędu wielkości jak szybkość dyfuzji objętościowej. Jej główną rolę tutaj jest wygładzanie powierzchni, co prowadzi do równomiernego wzrostu struktury krystalicznej. Okazuje się jednak, że w niektórych układach to właśnie dyfuzja powierzchniowa prowadzi do powstawania struktur paskowych [64]. Jest to możliwe również w badanym tutaj modelu, ale w nieco innych warunkach niż w doświadczeniu [65].

Ponownie badam wzrost struktury PbTe/CdTe w temperaturze 230°C, czyli w najniższej tem-



Rysunek 51: Struktura 1PbTe/3CdTe uzyskana w temperaturze 230°C.

peraturze badanej w doświadczeniu, przy której nie dochodziło do reorganizacji warstw w kolumny. Tym razem jednak zmniejszam zamierzoną grubość warstw, utrzymując ten sam stosunek ilości składników. Odkładam jedną warstwę PbTe i trzy warstwy CdTe. Wszystkie pozostałe parametry są takie same. Na rysunku 50 pokazane są struktury powstałe dla grubych warstw (lewa strona) i cienkich warstw (prawa strona). Grubsze warstwy zachowują swój dwuwymiarowy charakter, dopiero w trakcie dalszego wzrostu w wyniku dyfuzji objętościowej powstają w nich dziury. W przypadku cienkich warstw pionowe jednowymiarowe kolumny powstają od samego początku. Nie pojawiają się w ogóle poziome warstwy. Głównym procesem prowadzącym do powstawania kolumn jest dyfuzja powierzchniowa, która porządkuje składniki w trakcie wzrostu. Struktura otrzymana po dłuższym czasie wzrostu pokazana jest na rysunku 51. Widoczne tam kolumny są proste oraz mają gładką powierzchnię. Jest to dodatkowo spowodowane działaniem dyfuzji objętościowej. Widać również, że średnica kolumn jest większa na dole niż na górze, co z kolei wynika z anizotropii dyfuzji objętościowej. W przypadku, gdy jedynym procesem dynamicznym jest dyfuzja powierzchniowa kolumny mają mniej regularny kształt niż te na rysunkach 50 i 51, bardziej szorstkie powierzchnie oraz taką samą średnicę niezależnie od wysokości.

7.4 Podsumowanie

Motywacją do stworzenia i przebadania opisanego modelu była doświadczalna obserwacja morfologicznych przemian struktur wielowarstwowych PbTe/CdTe w różnych temperaturach wzrostu [65]. Przedstawiony tutaj model wyjaśnia obserwowany charakter wzrostu warstw krystalicznych w różnych temperaturach, uwzględniając procesy dynamiczne, takie jak dyfuzja powierzchniowa i objętościowa. Oprócz tego w modelu występuje anizotropia dyfuzji związana z kierunkiem wzrostu oraz gradientem temperatury. Wszystkie te procesy są istotne w formowaniu się różnorodnych struktur - pionowych kolumn oraz symetrycznych kropek kwantowych z początkowo poziomo ułożonych warstw. Obecna w modelu różnica w wymuszeniu dla PbTe i CdTe przyczynia się do separacji tych składników w wysokich temperaturach. Uzyskane wyniki symulacji są zgodne z obserwacjami doświadczalnymi [65]. Ten sam model odtwarza również przemianę pojedynczej warstwy PbTe w kropki kwantowe w wyniku wygrzewania w wysokiej temperaturze [56]. Pokazano, że poprzez zmianę czasów nakładania warstw PbTe i CdTe można uzyskać pionowe kolumny nawet w niższych temperaturach. Charakter otrzymanych struktur zależy zatem zarówno od temperatury, jak i od sposobu nakładania warstw. Widać, że anizotropia dyfuzji ma decydujące znaczenie dla całego procesu.

8 Zakończenie

W niniejszej pracy zostało omówionych kilka zagadnień związanych z dyfuzją oraz jej rolą we wzroście kryształów. Dyfuzja w ciałach stałych często ma charakter anizotropowy, co oznacza, że jej szybkość zmienia się wraz z kierunkiem w danym ośrodku. Taka sytuacja może występować w wyniku anizotropii samej sieci krystalicznej, a także na przykład podczas wzrostu kryształu, gdzie kierunek wzrostu jest w pewien sposób wyróżniony ze względu na obecność powierzchni i gradient temperatury.

Na początku obliczyłem współczynniki dyfuzji dla różnych układów cząstek poruszających się po powierzchni kryształu. W tym celu zastosowałem opracowaną metodę wariacyjną, która wcześniej była bardzo efektywnie używana w zagadnieniach związanych z oddziaływaniami. W tej pracy po raz pierwszy metoda ta została zastosowana do zbadania dyfuzji na rzeczywistych powierzchniach krystalicznych, dla których istnieją szczegółowe obliczenia struktury energetycznej. Powierzchniami tymi były powierzchnia GaAs(001) w rekonstrukcjach $c(4\times 4)$ α i β , a także powierzchnie metaliczne Cu(111) i Ag(111). Ich struktury energetyczne były złożone, co oznacza, że obejmowały wiele minimów i przejść między nimi. W przypadku powierzchni GaAs(001) obliczyłem współczynniki dyfuzji pojedynczego atomu Ga. Dla obu badanych rekonstrukcji dyfuzja wykazuje anizotropię, która rośnie wraz z temperaturą. Jest ona większa dla rekonstrukcji α , gdzie występuje w całym badanym przedziale temperatur. Dyfuzja na powierzchni w rekonstrukcji β dla niskich temperatur jest izotropowa, natomiast w wyższych temperaturach pojawia się pewna anizotropia. Dla powierzchni Cu(111) i Ag(111) liczyłem dyfuzję zarówno monomeru, jak i dimeru Cu. Dimery obserwowane na tych powierzchniach w doświadczeniach mogą się poruszać jako niezależne cząstki. Ich dynamika jest porównywalna z dynamiką monomerów, a zatem jest równie istotna dla wzrostu warstw krystalicznych. Analiza dyfuzji dimerów jest jednak bardziej skomplikowana, ponieważ istnieje znacznie więcej możliwych konfiguracji dimeru na sieci. W celu obliczenia współczynników dyfuzji w wyżej wymienionych układach korzystałem z map powierzchni energetycznych opisanych w literaturze i stosując metodę wariacyjną uzyskałem wyrażenia analityczne na współczynniki dyfuzji w każdym z badanych przypadków.

Współczynnik dyfuzji kolektywnej był analizowany dla układu cząstek na sieciach o symetrii regularnej i heksagonalnej o różnej geometrii przeskoków. Sieci te mogą reprezentować powierzchnie kryształów ulegające rekonstrukcji. Otrzymane przeze mnie wyniki pokazują, jak bardzo szybkość oraz kierunek dyfuzji zależą od konfiguracji przeskoków. W niektórych przypadkach główne kierunki dyfuzji pokrywają się z kierunkami przeskoków pojedynczych cząstek i nie zależą od wartości stałych przeskoku. Jednak dla bardziej złożonych powierzchni występuje anizotropia i główne kierunki dyfuzji zmieniają się wraz ze zmianą stałych przeskoku. Metoda wariacyjna umożliwiła również analizę dyfuzji oddziałujących cząstek. Rozważyłem model sieci “pasków”, wzdłuż których cząstki mogą się odpychać lub przyciągać. Prowadzi to do istotnych zmian w dynamice układu. W celu uwzględnienia wpływu tych oddziaływań posłużyłem się metodą macierzy przejścia. Otrzymane wyniki pokazują, że obecność oddziaływań może przyspieszać lub hamować dyfuzję. Odpychanie zawsze przyspiesza dyfuzję, jednak przyciąganie może ją zarówno hamować,

jak i przyspieszać. Wzrost współczynnika dyfuzji w wyniku przyciągania występuje przy pewnych wartościach parametrów układu, kiedy zmienia się względne obsadzenie stanów stabilnych i metastabilnych. Między dwoma kierunkami dyfuzji występuje również sprzężenie, w szczególności oddziaływanie wzdłuż “pasków” wpływa na dyfuzję w poprzek nich.

Zastosowana w zagadnieniach dyfuzji powierzchniowej metoda wariacyjna okazała się skuteczna zarówno w przypadku dyfuzji pojedynczej cząstki lub pojedynczego dimeru, jak i w przypadku gazu nieoddziałujących lub oddziałujących ze sobą cząstek. Oddziaływanie dotyczyło jednak tylko najbliższych sąsiadów i zachodziło tylko wzdłuż jednego z kierunków na powierzchni. Uogólnienie oddziaływań na większą liczbę sąsiadów oraz oba wymiary mogłoby umożliwić analizę współczynników dyfuzji w pobliżu przejść fazowych. Wymagałoby to jednak pewnych przybliżeń i rozwinięcia odpowiednich technik obliczeniowych.

Anizotropia dyfuzji jest głównym motorem przemian strukturalnych w modelu zaproponowanym w ostatniej części pracy. Model ten opisuje wzrost dwuskładnikowych kryształów niemieszalnych. Motywacją do stworzenia takiego modelu były obserwowane doświadczalnie przemiany morfologiczne struktur wielowarstwowych PbTe/CdTe. Na podstawie analizy utworzonych struktur stwierdziłem, że źródłem tych przemian jest anizotropowa dyfuzja objętościowa, której wyróżnionym kierunkiem jest kierunek wzrostu. Mój model uwzględnia zarówno adsorpcję cząstek, jak i oba rodzaje ich dyfuzji: objętościową i powierzchniową. Symulacje Monte Carlo przeprowadzone w oparciu o ten model w różnych temperaturach odtwarzają wyniki doświadczenia.

Model wzrostu zaproponowany w pracy ma charakter fenomenologiczny. Cząstki PbTe i CdTe są na przykład reprezentowane przez punkty na sieci regularnej, bez uwzględniania struktury krystalicznej. Nie jest również zaproponowany żaden konkretny mechanizm zamiany cząstek ze sobą. Takim mechanizmem mogłaby być na przykład wymiana poprzez wakansje lub położenia międzywęzłowe. Potrzebna byłaby jednak w tym celu bardziej dokładna znajomość procesów dynamicznych zachodzących w objętości PbTe i CdTe, a przede wszystkim na granicy między nimi. W szczególności, znajomość mapy energetycznej dla tych procesów pozwoliłaby na zastosowanie metody wariacyjnej w celu znalezienia współczynników dyfuzji.

Literatura

- [1] H. Mehrer, Diffusion in Solids, Springer 2007
- [2] W. K. Burton, N. Cabrera, F. C. Frank, Phil. Trans. Royal Soc. London **243**, 299-358 (1951)
- [3] Y. Saito, Statistical Physics of Crystal Growth, World Scientific 1996
- [4] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, S. C. Ying, Adv. Phys. **51**, 949-1078 (2001)
- [5] M. E. Glicksman, Diffusion in Solids, John Wiley & Sons 2000
- [6] Z. W. Gortel, M. A. Załuska-Kotur, Phys. Rev. B **70**, 125431 (2004)
- [7] M. A. Załuska-Kotur, Ł. Badowski, Z. W. Gortel, Physica A **357**, 305-316 (2005)
- [8] Ł. Badowski, M. A. Załuska-Kotur, Z. W. Gortel, Phys. Rev. B **72**, 245413 (2005)
- [9] M. A. Załuska-Kotur, Z. W. Gortel, Phys. Rev. B **76**, 245401 (2007)
- [10] Ł. Badowski, M. A. Załuska-Kotur, Z. W. Gortel, J. Stat. Mech. P03008 (2010)
- [11] N. G. van Kampen, Procesy stochastyczne w fizyce i chemii, Państwowe Wydawnictwo Naukowe 1990
- [12] M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Phys. Rev. B **91**, 075411 (2015)
- [13] A. Ohtake, Surf. Sci. Rep. **63**, 295-327 (2008)
- [14] A. Y. Cho, J. Appl. Phys. **42**, 2074 (1971)
- [15] L. Daeritz, R. Hey, Surf. Sci. **236**, 15 (1990)
- [16] D. K. Biegelsen, R. D. Bringans, J. E. Northrup, L.-E. Swartz, Phys. Rev. B **41**, 5701 (1990)
- [17] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, G. Schul, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 11 (1973)
- [18] L. L. Chang, L. Esaki, W. E. Howard, R. Ludeke, G. Schul, J. Vac. Sci. Technol. **10**, 655 (1973)
- [19] M. Lòpez, Y. Nomura, J. Cryst. Growth **150**, 68 (1995)
- [20] S. Koshiba, Y. Nakamura, M. Tsuchiya, H. Noge, H. Kano, Y. Nagamune, T. Noda, H. Sakaki, J. Appl. Phys. **76**, 4138 (1994)
- [21] T. Shitara, D. D. Vvedensky, M. R. Wilby, J. Zhang, J. H. Neave, B. A. Joyce, Phys. Rev. B **46**, 6825 (1992)
- [22] J. G. LePage, M. Alounani, D. L. Dorsey, J. W. Wilkins, P. E. Blöchl, Phys. Rev. B **58**, 1499 (1998)

- [23] J. L. Roehl, A. Kolagatla, V. K. K. Ganguri, S. V. Khare, R. J. Phaneuf, Phys. Rev. B **82**, 165335 (2010)
- [24] J. L. Roehl, S. Aravelli, S. V. Khare, R. J. Phaneuf, Surf. Sci. **606**, 1303 (2012)
- [25] A. Ohtake, J. Nakamura, S. Tsukamoto, N. Koguchi, A. Natori, Phys. Rev. Lett. **89**, 206102 (2002)
- [26] A. Shen, Y. Horikoshi, H. Ohno, S. P. Guo, Appl. Phys. Lett. **71**, 1540 (1997)
- [27] T. Ito, K. Tsutsumida, K. Nakamura, Y. Kangawa, K. Shiraishi, A. Taguchi, H. Kageshima, Appl. Surf. Sci. **237**, 194 (2004)
- [28] G. Antczak, G. Ehrlich, Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms and Clusters, Cambridge University Press, Cambridge, 2010
- [29] T. Michely, J. Krug, Islands, Mounds and Atoms, Springer 2004
- [30] J. W. Evans, P.A. Thiel, M. C. Bartelt, Surf. Sci. Rep. **61**, 1 (2006)
- [31] G. L. Kellogg, Phys. Rev. Lett. **73**, 1833 (1994)
- [32] M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Surf. Sci. **642**, 22-32 (2015)
- [33] K. Morgenstern, K.-F. Braun, K.-H. Rieder, Phys. Rev. Lett. **93**, 056102 (2004)
- [34] K. Morgenstern, K.-H. Rieder, New. J. Phys. **7**, 139 (2005)
- [35] J. Repp, G. Meyer, K.-H. Rieder, P. Hyldgaard, Phys. Rev. Lett. **91**, 206102 (2003)
- [36] M.-C. Marinica, C. Barreteau, M.-C. Desjonquères, D. Spanjaard, Phys. Rev. B **70**, 075415 (2004)
- [37] S. S. Hayat, M. Alcántara Ortigoza, M. A. Choudhry, T. S. Rahman, Phys. Rev. B **82**, 085405 (2010)
- [38] R. Kutner, Phys. Lett. **81**, 239 (1981)
- [39] M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Appl. Surf. Sci. **304**, 81-85 (2014)
- [40] A. Trembulowicz, G. Ehrlich, G. Antczak, Phys. Rev. B **84**, 245445 (2011)
- [41] M. Krawiec, M. Jałochowski, Phys. Rev. B **87**, 075445 (2013)
- [42] F. Fillot, Z. Tókei, G. P. Beyer, Surf. Sci. **601**, 986-993 (2007)
- [43] M. Aminpour, O. Trushin, T. S. Rahman, Phys. Rev. B **84**, 035455 (2011)
- [44] O. Stein, J. Ankri, M. Asscher, Phys. Chem. Chem. Phys. **15**, 13506 (2013)

- [45] E. Bussmann, I. Ermanoski, P. J. Feibelman, N. C. Bartelt, G. L. Kellogg, *Phys. Rev. B* **84**, 245440 (2011)
- [46] Z. Chen, N. Ghoniem, *Phys. Rev. B* **88**, 035415 (2013)
- [47] H. Choi, E.-K. Lee, Y.-C. Chung, *Curr. Appl. Phys.* **11**, S400 (2011)
- [48] M. Dürr, U. Höfer, *Prog. Surf. Sci.* **88**, 61-101 (2013)
- [49] M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, *J. Stat. Mech.* P05004 (2013)
- [50] F. Krzyżewski, M. A. Załuska-Kotur, *Phys. Rev. B* **78**, 235406 (2008)
- [51] R. J. Baxter, *Exactly Solvable Models in Statistical Mechanics*, New York: Academic Press 1989
- [52] K. Huang, *Thermodynamics and Statistical Mechanics*, New York: Wiley 1987
- [53] J. Merikoski, S. C. Ying, *Surf. Sci.* **381**, L623 (1997)
- [54] J. Merikoski, S. C. Ying, *Phys. Rev. B* **56**, 2166 (1997)
- [55] K. Koike, T. Honden, I. Makabe, F. P. Yan, M. Yano, *J. Cryst. Growth* **257**, 212 (2003)
- [56] H. Groiss, I. Daruka, K. Koike, M. Yano, G. Hesser, G. Springholz, N. Zakharov, P. Werner, F. Schäffler, *APL Mater.* **2**, 012105 (2014)
- [57] W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, H. Hesser, M. Böberl, G. Springholz, F. Schäffler, K. Koike, H. Harada, M. Yano, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 192109 (2006)
- [58] R. Leitsmann, L. E. Ramos, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **74**, 085309 (2006)
- [59] K. Koike, H. Harada, T. Itakura, M. Yano, W. Heiss, H. Groiss, E. Kaufmann, G. Hesser, F. Schäffler, *J. Cryst. Growth* **301**, 722 (2007)
- [60] H. Groiss, E. Kaufmann, G. Springholz, T. Schwarzl, G. Hesser, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, T. Itakura, T. Hotei, M. Yano, T. Wojtowicz, *Appl. Phys. Lett.* **91**, 222106 (2007)
- [61] T. Schwarzl, E. Kaufmann, G. Springholz, K. Koike, T. Hotei, M. Yano, W. Heiss, *Phys. Rev. B* **78**, 165320 (2008)
- [62] R. Leitsmann, F. Bechstedt, *Phys. Rev. B* **80**, 165402 (2009)
- [63] A. Hochreiner, T. Schwarzl, M. Eibelhuber, W. Heiss, G. Springholz, V. Kolkovsky, G. Karczewski, T. Wojtowicz, *Appl. Phys. Lett* **98**, 021106 (2011)
- [64] T. Dietl, K. Sato, T. Fukushima, A. Bonanni, M. Jamet, A. Barski, S. Kuroda, M. Tanaka, Pham Nam Hai, H. Katayama-Yoshida, *Rev. Mod. Phys.* **87**, 1311 (2015)

- [65] G. Karczewski, M. Szot, S. Kret, L. Kowalczyk, S. Chusnutdinow, T. Wojtowicz, S. Schreyeck, K. Brunner, C. Schumacher, L. W. Molenkamp, *Nanotechnology* **26**, 135601 (2015)
- [66] M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, G. Karczewski, Ł. A. Turski, *J. Appl. Phys.* **120**, 124305 (2016)
- [67] R. Leitsmann, L. E. Ramos, F. Bechstedt, H. Groiss, F. Schäffler, W. Heiss, K. Koike, H. Harada, M. Yano, *New Journal of Physics* **8**, 317 (2006)
- [68] M. Bukała, P. Sankowski, R. Buczko, P. Kacman, *Phys. Rev. B* **86**, 085205 (2012)
- [69] K.-t. Leung, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 453 (1991)
- [70] S. Katz, J. L. Lebowitz, H. Spohn, *Phys. Rev. B* **28**, 1655 (1983)
- [71] M. R. Evans, Y. Kafri, H. M. Koduvely, D. Mukamel, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 425 (1998)

Dorobek naukowy autora

Publikacje:

- Ł. A. Turski, M. Mińkowski, J. Phys. **21** 376001 (2009)
- M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, J. Stat. Mech. P05004 (2013)
- M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Appl. Surf. Sci. **304**, 81-85 (2014)
- M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Phys. Rev. B **91**, 075411 (2015)
- M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, Surf. Sci. **642**, 22-32 (2015)
- M. Mińkowski, M. A. Załuska-Kotur, G. Karczewski, Ł. A. Turski, J. Appl. Phys. **120**, 124305 (2016)

Wystąpienia konferencyjne:

- 6th International Workshop on Surface Physics, “Adatom diffusion over anisotropic surfaces” (plakat) 01-06.09.2013 Niemcza, Polska
- 30th European Conference on Surface Science, “Collective diffusion of particles and dimers over anisotropic lattices” (plakat) 31.08-05.09.2014 Antalya, Turcja
- 28th Marian Smoluchowski Symposium, “Monte Carlo simulations of self-organising nanostructures in PbTe/CdTe multilayer system” (plakat) 14-17.09.2015 Kraków, Polska
- 41st Conference of the Middle European Cooperation in Statistical Physics, “Self-organising structures in immiscible crystals” (plakat) 14-17.02.2016 Wiedeń, Austria
- Contemporary approaches to atomic scale crystal growth simulations, “Self-organizing structures in immiscible crystals” (wykład) 25.02.2016 Warszawa, Polska
- 32nd European Conference on Surface Science, “Surface diffusion of dimers and clusters or larger size” (wykład) 28.08-02.09.2016 Grenoble, Francja
- 10th International Conference for Crystal Growth, “Self-organizing structures in immiscible crystals” (wykład) 16-21.10.2016 Zakopane, Polska

Projekty:

- Projekt NCN 2015/17/N/ST3/02310 (Preludium 9) “Samoorganizujące się struktury w rosnących kryształach jako efekt procesów dyfuzyjnych” (kierownik grantu)