

Ю.В. Сироватко¹, Е.П. Штапенко²

Визначення енергії активації поверхневої дифузії з позицій теплових коливань атомів

¹Дніпропетровська філія державної установи «Інститут охорони ґрунтів України»,
Дніпропетровська область, Україна, yu.syrovatko@gmail.com

²Дніпровський національний університет залізничного транспорту ім. акад. В. Лазаряна, м. Дніпро, Україна,
e.ph.shtapenko@gmail.com

В роботі представлено теоретичний розрахунок енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів по поверхні підкладки як теплової енергії, визначеної методом, що оснований на теплових коливаннях атомів кристалічної решітки. Коливання атомів розглядаються з позицій квазикласичної квантової механіки як коливання гармонічних осциляторів з деякою середньгеометричною частотою та амплітудою в параболічній потенційній ямі. При цьому потенційна яма має невелику від'ємну частину, розміри якої визначає амплітуда коливань. Значну частину параболічної ями складають позитивні значення енергії. Потенційний бар'єр формується при взаємодії позитивних значень енергії параболічних ям поряд розташованих атомів кристалічної решітки. Ад-атом при перескоку у сусіднє положення на поверхні підкладки повинен мати необхідну енергію щоб вийти з потенційної ями, що має від'ємні значення енергії, та при русі подолати потенційний бар'єр, що створюють позитивні значення енергій ям сусідніх атомів. Таким чином була розрахована тепла енергія, необхідна для переміщення ад-атома, що складає енергію активації. В роботі показано, що отримані результати енергій активації поверхневої дифузії нікелю, міді, цинку та заліза по поверхні мідної підкладки задовільно співпадають з результатами, що розраховані іншим методом.

Ключові слова: енергія активації, ад-атом, теплові коливання атомів, середньгеометрична частота коливань, амплітуда коливань, тепла енергія, потенційна яма, потенційний бар'єр.

Подано до редакції 3.05.2021; прийнято до друку 25.08.2021.

Вступ

У багатьох поверхневих процесах та хімічних реакціях, наприклад, адсорбції, десорбції, кристалізації, змочуванні, рості тонких плівок, формуванні наноструктур важливу роль визначає поверхнева дифузія, яка полягає у переносі речовини по поверхні твердого тіла [1-3]. Поверхневі атоми стають рухливими за рахунок випадкових теплових флуктуацій. Важливою характеристикою поверхневої дифузії, що визначає швидкість термоактивного процесу при заданій температурі на поверхні, є енергія активації поверхневої дифузії E_a . Поверхнева дифузія експериментально досліджується методами, що реєструють результат переміщення атомів (мічені

атоми, вимірювання роботи виходу, метод польової емісійної мікроскопії) [4, 5]. Однак при експериментальних оцінках виникає ряд проблем, що пов'язані з чистотою зразків, можливостями індикаторних елементів, поверхневим окисленням, та ін.

Теоретично розрахувати E_a є складною задачею, оскільки реальна поверхня кристалу має неоднорідну структуру. В результаті змінюється поверхневий енергетичний рельєф системи «підкладка-ад-атом» [6], що створює труднощі для визначення коефіцієнта дифузії та E_a . Існуючі теоретичні методи розрахунку E_a здебільшого основані на енергії зв'язку ад-атома з атомами поверхні підкладки. Наприклад, метод прониклого атома (embedded atom method, або ЕАМ) [7] полягає в представленні повної енергії системи як

суми енергії проникнення атома і електростатичної енергії. Енергія проникнення розраховується за допомогою методу локального функціоналу густини, що визначає енергію зв'язку атома і залежить тільки від локальної густини електронів. Використання цього методу вимагає процедури підгонки [7, 8] і в деяких випадках призводить до неточних результатів [9]. Інший метод, що представлений у [10, 11], дає можливість розрахувати E_a без процедури підгонки. Даний метод полягає у кореляції E_a ад-атомів зі зміною енергії когезії цих атомів з найближчими сусідніми атомами кристалу в момент перескоку з одного положення в інше. У [10] розраховано E_a для самодифузії ад-атомів усіх перехідних і рідкоземельних металів по поверхні (110) вольфраму. В результаті були отримані значення, які задовільно співпадають з експериментальними даними. Найбільш точний метод теоретичних розрахунків E_a [12] є розвитком когезійного наближення. Даний метод оснований на розрахунку повної енергії ад-атома з підкладкою у кожному положенні дифузії ад-атома. Енергія активації дифузії визначалась як різниця цієї енергії у рівноважному адсорбційному положенні і в перехідній сідловій точці. Розрахунок повної енергії проводили за допомогою теорії функціоналу густини [13], що визначає високу точність отриманих результатів. В роботі [12] наведено розрахунок E_a для ад-атомів нікелю, міді, цинку та заліза по поверхні мідної підкладки.

В даній роботі пропонується теоретичний метод розрахунку енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів по поверхні підкладки, в яому розглядається не зміна енергії зв'язку, а кількість теплової енергії, необхідної для виконання переміщення ад-атома по поверхні. Цю енергію можливо знайти виходячи з моделі теплових коливань осциляторів ад-атомів і атомів підкладки у потенційних ямах, які утворюються при розповсюдженні кулонівського поля іонів кристалічної решітки підкладки. Визначені у роботі результати E_a для ад-атомів нікелю, міді, цинку та заліза по поверхні мідної підкладки порівнюються з результатами [12].

I. Моделі і методи розрахунку

Поверхневу дифузію ад-атома по поверхні підкладки можна уявити як переміщення на відповідні однакові відстані між сусідніми адсорбційними положеннями. Адсорбційні положення ад-атома на поверхні підкладки знаходяться в місцях мінімумів енергії. Тому поверхневу дифузію ад-атома можна уявити як сукупність перескоків ад-атома між вузлами кристалічної решітки на рівні відстані.

Розглянемо поверхневу дифузію ад-атомів по поверхні міді, яка має ГЦК-решітку, в площині (100). Ад-атом розміщено в вузлі кристалічної решітки А в площині (200) на відстані $0,5c$ (c – параметр кристалічної решітки) (рис. 1). Будемо досліджувати дифузію ад-атома з вузла А в двох напрямках: в положення вузла В та в положення вузла С. Відстань між вузлами А і В становить $c\sqrt{0,5}$, довжина

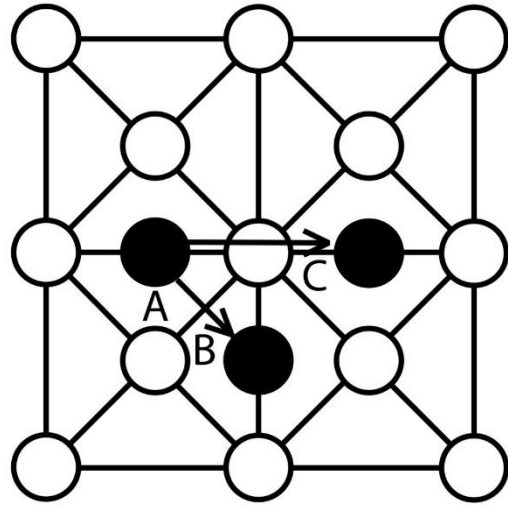


Рис. 1. Дифузія ад-атома по поверхні кристала з ГЦК-решіткою: А – початкове положення, В, С – кінцеві положення.

перескоку між вузлами А і С дорівнює c .

При даній температурі системи T атоми кристалічної решітки міді і розміщений на підкладці ад-атом виконують теплові коливання і мають відповідну теплову енергію коливань. Перескок ад-атома у сусіднє положення у вузлі В або С здійснюється в тому разі, якщо він має достатню для цього енергію. Різниця між цією енергією і енергією теплових коливань ад-атома при температурі T є енергією активації поверхневої дифузії ад-атома. Необхідну для перескоку ад-атома енергію будемо розраховувати виходячи з модельних уявлень коливань осциляторів атомів. Представимо атоми міді і ад-атом як осцилятори, які здійснюють теплові коливання при даній температурі системи з деякою частотою. Розглянемо середньгеометричні частоти цих коливань. Середньгеометрична частота коливань ω виражається наступним чином [14]:

$$\ln \omega = \frac{\sum_a \ln(\omega_a)}{3N\nu}, \quad (1)$$

де ω_a – частота коливань осцилятора a , $3N\nu$ – кількість осциляторів. Розрахуємо середньгеометричні частоти коливань атомів міді і ад-атома, виходячи з макропараметрів. Вільна енергія Гельмгольца розподілених осциляторів має вигляд [14]:

$$F = k_B T \sum_a \ln \left(1 - \exp \left(-\frac{\hbar \omega_a}{k_B T} \right) \right) \approx k_B T \sum_a \ln \left(\frac{\hbar \omega_a}{k_B T} \right), \quad (2)$$

де \hbar – постійна Планка, k_B – постійна Больцмана.

Для високих температур в наближенні Дебая ($T > \theta/4$, θ – температура Дебая) показник експоненти можна вважати малою величиною і розкласти експоненту в ряд до першого члену:

$$F = \frac{3N\nu k_B T}{3N\nu} \sum_a \ln \left(\frac{\hbar \omega_a}{k_B T} \right) = 3N\nu k_B T \ln(\hbar \omega) - 3N\nu k_B T \ln(k_B T), \quad (3)$$

З рівняння (3) виразимо енергію, використовуючи

співвідношення $E=F+TS$, $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$, де S – ентропія. Отримаємо:

$$E = 3N\nu k_B T, \quad C_V = \frac{\partial E}{\partial T} = 3N\nu k_B, \quad (4)$$

де C_V – теплоємність при постійному об'ємі. Вираз (4) узгоджується з законом Дюлонга -Пті, де C_V при високих температурах дорівнює $3R$, R – газова постійна. Тоді в виразі (4) значення $3N\nu k_B$ можна співвідносити зі значенням $3R = C_V$.

З іншого боку, використовуючи вираз (3) і співвідношення $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ можна записати:

$$S = 3N\nu k_B \left(\ln(k_B T) - \ln\left(\frac{\hbar \omega}{e}\right) \right) = C_V \ln\left(\frac{k_B T e}{\hbar \omega}\right), \quad (5)$$

Звідси отримаємо середньгеометричну частоту коливань осциляторів:

$$\omega = \frac{e k_B T}{\hbar \exp\left(\frac{S}{C_V}\right)}, \quad (6)$$

Таким чином, маючи з довідкових даних [15] теплоємність і ентропію речовин при відповідній температурі (у нашому випадку $T = 295$ К), можна розрахувати середньгеометричну частоту коливань атомів міді та ад-атома.

Амплітуду коливань a атомів міді і ад-атома розрахуємо з теплової енергії E_t :

$$E_t = C_V T = \frac{1}{2} m \omega^2 a^2, \quad (7)$$

де m – маса атома.

Будемо розглядати коливання осциляторів в рамках квазікласичного квантового приближення у потенційних параболічних ямах шириною $2a$ (рис. 2). Незважаючи на те, що атоми мають великі розміри, будемо вважати коливання атомів в потенційних ямах як точкові, як це представлено у роботі [16].

Енергія осцилятора в потенційній ямі має вигляд [17]:

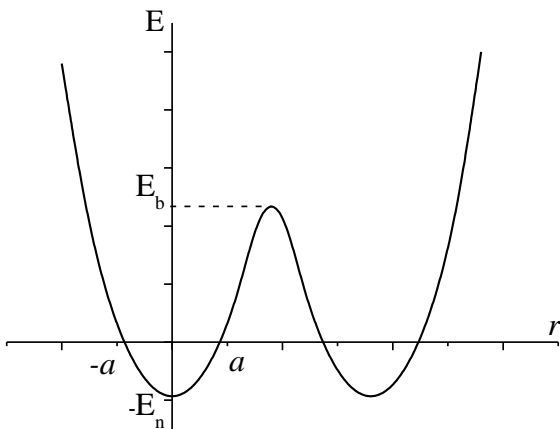


Рис. 2. Параболічні потенційні ями шириною $2a$ і глибиною E_b поряд розташованих атомів, формування бар'єру при взаємодії позитивних значень парабол.

$$E_n = \hbar \omega \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (8)$$

де n – головне квантове число. Для того щоб визначити стаціонарні стани частинки у квазікласичному випадку і знайти n , напишемо правило квантування Бора [17]:

$$\frac{1}{\hbar} \int_{-a}^a p dx = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (9)$$

де p – імпульс частинки. Оскільки $p = \sqrt{2mE_n} = \sqrt{2m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)}$, вираз (9) можна представити у вигляді:

$$\frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right)} 2a = \pi \left(n + \frac{1}{2} \right), \quad (10)$$

де n – цілі позитивні числа.

Таким чином, розрахувавши з (10) n , можна визначити рівень енергії частинки у потенційній ямі і глибину ями з (8). Слід зазначити, що застосування квазікласичного квантовомеханічного наближення у приведених розрахунках можливе, оскільки виконється умова квазікласичності Вентцеля-Крамерса-Бриллюена [17]:

$$\frac{d}{dx} (\lambda) = \frac{d}{dx} \left(\frac{\hbar}{p} \right) = -\frac{\hbar \frac{dp}{dx}}{p^2} = -\frac{\hbar m \left(-\frac{\partial E_n}{\partial x} \right)}{p^2 \sqrt{2m(E_t - E_n)}} = \frac{\hbar m F_c}{p^3} \ll 1, \quad (11)$$

де λ – довжина хвилі Де-Бройля, p – імпульс атома, в якості x розглядаємо розміри ями. В нашому випадку (11) буде мати значення порядку $\sim 10^{-3}$, що менше одиниці.

Відмітимо, що енергія параболічної потенційної ями, в якій знаходиться структурний атом міді, має незначні від'ємні значення, які дорівнюють (8), що в цілому визначається амплітудою теплових коливань атомів міді в кристалічній решітці. Дана область просторової осциляції атомів формується за рахунок узагальненого розподілення валентних електронів. Але значна частина енергії потенційної ями, в якій локалізовано атоми, має позитивні значення:

$$E = \frac{m\omega^2}{2} (x - b)^2 - E_n, \quad (12)$$

де x – поточна координата, b – координата центра параболі.

Поряд розташовані параболічні потенційні ями гармонічних осциляторів атомів міді кристалічної решітки формують енергетичний бар'єр [18, 19], який визначається структурою суміжних параболічних ям та відстанню між ними. Потенційний бар'єр безпосередньо формується за межами від'ємних значень ями в двох напрямках при взаємодії позитивних значень енергії поряд розташованих атомів кристалічної решітки (рис. 2) [19]. За рахунок взаємодії однойменних позитивних зарядів іонів міді будується структурна стійкість кристалічної решітки підкладки, оскільки атоми під дією поля залишаються локалізованими у просторі вузлів решітки [20]. При цьому сусідні потенційні ями іонів будуть взаємодіяти

таким чином, щоб сумарний потік векторів напруженостей кулонівських полів був пропорційний сумарній об'ємній густині зарядів іонів, тобто виконувалось рівняння Пуассона електростатичних полів [21]. Це приведе до взаємному ослабленню взаємодіючих напруженостей полів зарядів по мірі зближення меж потенційних ям по закону, що відповідає співвідношенню $\Delta E \sim -\frac{\alpha}{(\Delta r)^2}$, де α – енергія, що визначається флуктуаційними процесами, Δr – відстань між межами сусідніх параболічних ям. Будемо вважати, що $\alpha = \frac{m\omega^2}{2}(\Delta x)^2$, де ω – середньгеометрична частота коливань атома в ямі, Δx – мале зміщення координати параболі за рахунок флуктуацій зарядів. Оскільки величина Δx визначається флуктуаційними процесами, для її розрахунку можна застосувати співвідношення невизначеностей Гейзенберга. В нашому випадку Δx в середньому становить $0,055 \cdot 10^{-10}$ м. Для того, щоб поправка ΔE мала розмірність енергії, пронормуємо Δr^2 на повну відстань між координатами центрів парабол r^2 . Таким чином, поправка до значень енергії парабол має вигляд:

$$\Delta E = -\frac{m\omega^2(\Delta x)^2 r^2}{2(\Delta r)^2}. \quad (13)$$

При досягненні достатньо малих відстаней між координатами параболічних залежностей енергій відбувається зникнення їх значень за рахунок поправки (13). Тим самим кінцеві енергетичні значення потенційних бар'єрів визначаються з урахуванням поправки (13).

II. Результати та обговорення

Розглянемо напрямок переміщення ад-атома АВ. Будемо вважати, що в початковому положенні А ад-атом має чотири найближчі сусідні атоми міді, а в момент перескоку ад-атом має два сусідні атоми міді. Середньгеометрична частота коливань ад-атома при розміщенні його на підкладку буде незначно змінюватись у порівнянні з середньгеометричною частотою, розрахованою для цього атома по формулі (6), оскільки незначно зміниться ентропія і теплоємність атома при даній температурі. Для того, щоб ад-атом перемістився з початкового положення А в положення В, він повинен мати необхідну енергію – енергію активації. Цієї енергії повинно вистачити,

щоб спочатку вийти з потенційної ями, глибина якої визначається по формулі (8), а потім подолати потенційний бар'єр, що формується двома іонами підкладки міді в момент перескоку. Після цього ад-атом знову потрапляє в потенційну яму в положенні В. За формулами (6 - 10) розрахуємо середньгеометричні частоти, амплітуду коливань, квантові числа та глибину ям для ад-атомів нікелю, міді, цинку, заліза та атомів підкладки міді. Результати наведені в табл. 1. Далі розглянемо бар'єр двох атомів підкладки міді, які розташовані на відстані $r = c/\sqrt{2}$, де c – параметр кристалічної решітки міді. Побудуємо дві параболі (12), відстань між центрами яких $r = c/\sqrt{2}$, враховуючи поправку (13) (рис. 3).

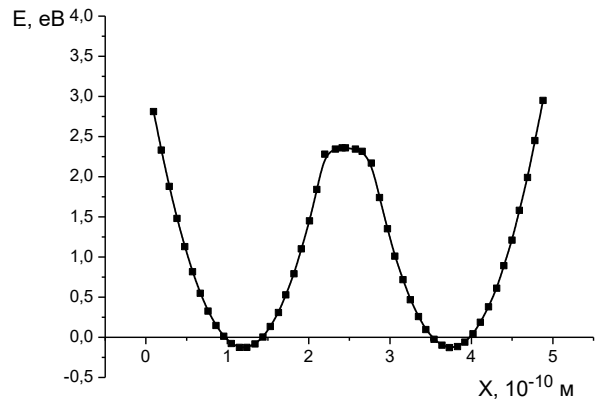


Рис. 3. Потенційний бар'єр, що утворюється позитивними значеннями енергій двох параболічних ям атомів міді, розташованих на відстані $r = c/\sqrt{2}$.

З рисунка видно, що при зближенні парабол значення енергії, вищі за 2,0 еВ, будуть зникати. Тобто висота бар'єру з урахуванням поправки (13) буде залишатися 2,0 еВ. Але ад-атом проходить на відстані $c/2$ від поверхні кристалічної решітки підкладки, тоді як величина сформованого потенційного бар'єру визначена на рівні поверхні підкладки. Тому енергія потенційного бар'єру, що діє на ад-атом буде менша на величину, рівну функції енергії, що визначається (12) від координати $c/2$ з урахуванням поправки (13):

$$\varepsilon = \frac{m\omega^2}{2}(c/2)^2 - E_n - \Delta E, \quad (14)$$

де поправку ΔE розраховували в найближчій до

Таблиця 1

Значення термодинамічних та коливальних параметрів ад-атомів, розраховані значення енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів в напрямках АВ і АС

	C _v , Дж/моль·К	S, Дж/моль·К	ω, 10 ¹³ рад/с	a, 10 ⁻¹¹ м	n	E _i , eV	E _b , АС	E _a , eV		E _a , eV [12]	
								AB	AC	AB	AC
Zn	25,40	41,6	2,03	2,36	8	0,078	1,16	0,16	1,19	0,15	1,30
Cu	24,44	33,1	2,70	1,75	7	0,075	1,04	0,18	1,09	0,16	1,13
Ni	26,10	29,9	3,33	1,54	7	0,08	1,70	0,21	1,78	0,24	1,90
Fe	25,14	27,1	3,55	1,45	5	0,077	1,11	0,18	1,16	0,18	1,30

вершини точці параболі. Таким чином, в напрямку руху АВ, ад-атом повинен подолати бар'єр E_b , що дорівнює 0,13 еВ. Кінцеві значення енергії активації ад-атомів E_a в напрямку АВ

$$E_a = E_n + E_b - E_t \quad (15)$$

представлені в табл. 1.

Розглянемо напрямок дифузії ад-атома АС. Як і в попередньому випадку, в положенні А ад-атом має чотири найближчі сусідні атоми міді (рис. 1) і локалізований в потенційній ямі, глибина якої визначається (8). В момент перескоку ад-атом проходить над атомом міді. Як і атом міді, ад-атом має також чотири сусідні атоми (рис. 1) і на певний проміжок часу в момент переходу ад-атом і атом міді будуть локалізовані в потенційному полі, сформованому чотирма іонами міді. Таким чином, деякий проміжок часу між ад-атомом і атомом міді в даному полі може утворюватися потенційний бар'єр, дія якого буде відштовхувати атоми. Але дія енергії потенційного поля на ад-атом буде компенсувати дію потенційного бар'єру між атомами. Тому щоб вийти з дії потенційного поля, сформованого чотирма іонами міді, ад-атом повинен мати енергію, що дорівнює енергії потенційного бар'єру. Отже, для того, щоб перейти з положення А в положення С, ад-атом повинен мати енергію активації, достатню для того, щоб вийти з потенційної ями в А і подолати енергетичну дію поля, рівну енергії потенційного бар'єру, який створює атом міді при взаємодії з ад-

атомом.

Глибина потенційної ями ад-атомів нікелю, міді, цинку та заліза в положенні А розраховується як і в попередньому випадку. Розглянемо потенційний бар'єр в момент руху ад-атома над атомом міді. Відстань між ад-атомом і атомом міді дорівнює $c/2$. Побудовані бар'єри з урахуванням поправки (13) і відстані між ямами $c/2$ представлено на рис. 4. На рисунку ліворуч – параболічна залежність енергії ад-атома, праворуч – параболічна залежність енергії, що відповідає атому міді. Як видно з рис. 4, при зближенні координат параболічних залежностей, значення енергії, що перевищують деяку величину, починають зникати. Побудовані параболічні залежності енергії атома міді і ад-атома несиметричні. Як наслідок, величина енергії відштовхування ад-атома від атома міді змінюється в залежності від положення асиметрії бар'єру по відношенню до ад-атома. Тому для спрощення будемо вважати, що змінюється енергія потенційного бар'єру, яку повинен мати ад-атом щоб подолати дію поля іонів міді. У випадку ад-атомів нікелю і заліза (рис. 4, а, г) точка центру бар'єру зміщується ліворуч на $0,05 \cdot 10^{-10}$ м та $0,1 \cdot 10^{-10}$ м. Тому від отриманого значення енергії бар'єру, що формується ад-атомами нікелю і заліза з атомами міді, віднімали змінення значень параболічної функції (12) на цих проміжках. У випадку ад-атома цинку (рис. 4, в) точка центру бар'єру зміщується праворуч на $0,13 \cdot 10^{-10}$ м від точки центра відстані між координатами парабол. Тому до отриманого значення енергії бар'єру, що формується

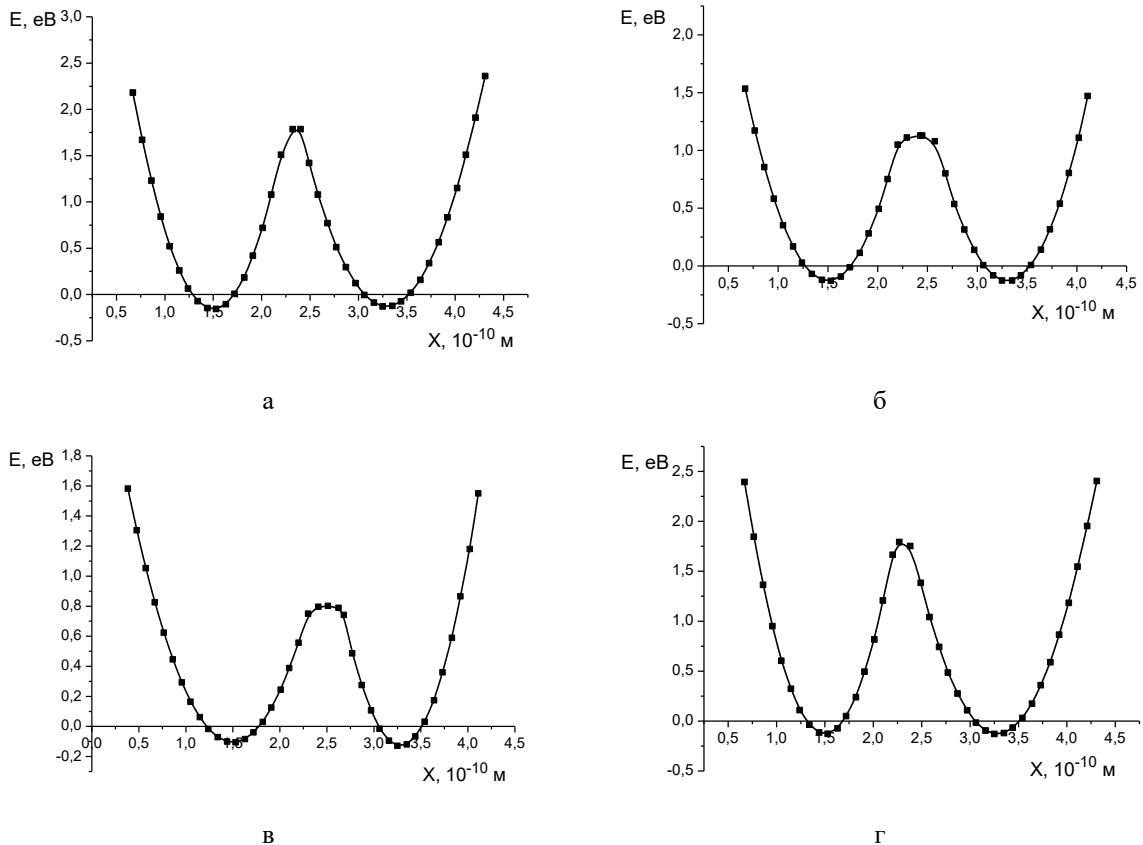


Рис. 4. Потенційні бар'єри, що утворюються позитивними значеннями енергій двох параболічних ям, що розташовані на відстані $r = c/2$: а – атомів нікелю і міді, б – двох атомів міді, в – атомів цинку і міді, д – атомів заліза і міді.

ад-атомами цинку і атомом міді, додавали змінення значень параболічної функції енергії на цих координатах. Отримані значення енергії бар'єрів та енергії активації ад-атомів в напрямку АС (15) наведено в табл. 1.

Як видно з табл. 1, отримані енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів нікелю, міді, цинку та заліза по поверхні мідної підкладки в площині (100) в напрямках АВ та АС задовільно співпадають зі значеннями, наведеними в роботі [12]. Отже, використовуючи представлений у роботі метод теплових коливань осциляторів, можна визначити енергію активації поверхневої дифузії ад-атома по поверхні металу, що має ГЦК-решітку наряду з методом [12]. Слід відзначити, що головним параметром, що дозволяє проводити розрахунки за цим методом, є визначення середньгеометричної частоти коливань атомів із використанням макропараметрів, таких як ентропія і теплоємність. Перевагою наведеного методу є відсутність потреби побудови складних моделей та розрахунок енергії зв'язку ад-атомів з атомами підкладки у декількох координаційних сферах, а також відсутність потреби в складному комп'ютерному моделюванні.

Принципи, закладені в наведеному методі, можна також використовувати для розрахунку енергії активації поверхневої дифузії ад-атомів по поверхні металу з ОЦК-решіткою, а також в інших площинах, наприклад (110). Основні принципи моделі теплових коливань осциляторів зберігаються і при використанні даного методу для розрахунку енергії активації поверхневої дифузії навколо ступені росту. Також слід відзначити, що даним методом можна робити розрахунки і при інших температурах.

Висновки

Розроблено метод визначення енергії активації поверхневої дифузії, оснований на теплових коливаннях атомів-осциляторів, які локалізовані у деякому просторі вузлів кристалічної решітки. Головною характеристикою коливального руху атомів є середньгеометрична частота, що визначена за допомогою наближення моделі Дебая.

Розглядаючи коливання осциляторів в рамках квазикласичного квантового приближення у потенційних параболічних ямах, визначено глибину цих потенційних ям і висот потенційних бар'єрів, що формуються за рахунок позитивних значень енергій двох параболічних ям поряд розташованих атомів-осциляторів.

Отримані результати енергії активації ад-атомів нікелю, міді, цинку та заліза по поверхні мідної підкладки задовільно узгоджуються з результатами, отриманими за допомогою теорії функціоналу густини. Принципи, закладені в представленій моделі теплових коливань осциляторів можна використовувати для розрахунків енергії активації у випадку ОЦК-решітки підкладки, інших площинах дифузії, дифузії навколо ступені росту, дифузії при інших температурах, що буде предметом подальших досліджень.

Сироватко Ю.В. – к.ф.-м.н., спеціаліст-спектрометрист;
Штапенко Е.П. – професор, д.ф.-м.н., завідувач кафедри фізики.

- [1] Ya.Ye. Geguzin, Yu.S. Kaganovskiy, Diffusion processes on the crystal surface (Energoatomizdat, Moscow, 1984).
- [2] S. Almeida, E. Ochoa, J.J. Chavez, X.W. Zhou, D. Zubia, Journal of Crystal Growth 423, 55 (2015); <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.04.036>.
- [3] A.G. Naumovets, Yu.S. Vedula, Surface Sci. Rep. 4, 365 (1984).
- [4] Ya.Ye. Geguzin, Surface diffusion and spreading (Nauka, Moscow, 1969).
- [5] E. Muller, T. Cong, Field ion microscopy, field ionization and field evaporation, (Nauka, Moscow, 1980).
- [6] Yu.V. Popik, V.N. Zhykharev, Scientific Bulletin of Uzhhorod University. Physics Series 7, 109(2000).
- [7] C.M. Chans, C.M. Wei, S.P. Chen. Phys. Rev. B 54(23), 17083 (1996); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.54.17083>.
- [8] C.L. Liu, J.M. Cohen, J.B. Adams, A.F. Voter, Surf. Sci. 253, 3, 334 (1991); [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(91\)90604-Q](https://doi.org/10.1016/0039-6028(91)90604-Q).
- [9] P.J. Feibelman, J.S. Nelson, G.L. Kellogg, Phys. Rev. B 49, 15, 10548 (1994); <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.49.10548>.
- [10] S.Yu. Davydov, Solid-state physics 41(1), 11 (1999).
- [11] S.Yu. Davydov, S.K. Tikhonov. Surf. Sci. 371(1), 157 (1997).
- [12] E.P. Shtapenko, V.V. Titarenko, V.A. Zabludovskiy, Ye.O. Voronkov, Solid-state physics 62(11), 1943 (2020); <https://doi.org/10.21883/FTT.2020.11.50074.129>.
- [13] W. Koch, M.C. Holthausen. Chemists Guide to Density Functional Theory. (2nd Ed. Wiley–VCH, N. Y, 2001); <https://doi.org/10.1002/3527600043>.
- [14] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Statistical physics (Nauka, Moscow, 1976).
- [15] V.P. Glushko et al., Thermodynamic properties of individual substances: Handbook, Vol. 3 (Nauka, Moscow, 1981).
- [16] M.E. Kompan, Solid-state physics 34(6), 1779 (1992).
- [17] L.D. Landau, E.M. Lifshitz, Quantum mechanics (Nauka, Moscow, 1974).
- [18] Ye.V. Vybornyi, M.V. Karasev, Nanostructures. Mathematical physics and modeling 11(1), 27 (2014).
- [19] Ye.V. Vybornyi, Mathematical physics and modeling 178(1), 108 (2014).

[20] S.G. Simonian, *Differential equations* 6, 1265 (1970).

[21] V.G. Levich, *Theoretical Physics Course. Volume 1* (State Publ. House of Phys.-Math. Literature, Moscow, 1962).

Yu.V. Syrovatko¹, E.P. Shtapenko²

Determination of Activation Energy of Surface Diffusion Based on Thermal Oscillations of Atoms

¹*Dnipropetrovsk Branch of the State Institution "Soil Protection Institute of Ukraine", Dnipropetrovsk region, Ukraine,*
yu.syrovatko@gmail.com

²*Dnipro National University of Railway Transport named after Academician V. Lazaryan, Dnipro, Ukraine,*
e.ph.shtapenko@gmail.com

This paper covers calculations of the activation energy of surface diffusion of ad-atoms on the substrate surface from the point of view of thermal oscillations of substrate atoms and ad-atoms. The main characteristic of oscillations of atoms and geometric mean frequency was calculated based on statistical approximation of the Debye model using the reference values of entropy and heat capacity of metals. The basic principle of the model of activation energy calculation presented in the paper is the formation of potential wells and barriers during oscillations of atoms localized in the sites of the lattice. Oscillations of atoms were considered in the framework of quasiclassical quantum approximation as the oscillations of harmonic oscillators in the potential parabolic wells. Dimensions of the negative part of values of the potential well energy were determined by the amplitude of thermal oscillations of atoms. Positive values constituted a significant part of the potential well energy values. Barriers were formed owing to interaction of positive values of the energy of parabolic wells of adjacent atoms. Therefore, in order to make the ad-atom jump, it is necessary to get out of the potential well having the negative values, and to overcome the potential barrier. The energy required for the ad-atom jump on the substrate surface was the activation energy of surface diffusion. The results obtained in this paper agree satisfactorily with the results of another method, which is based on determining the energy of ad-atom binding with the substrate atoms.

Key words: activation energy, ad-atom, thermal oscillations of atoms, geometric mean oscillation frequency, amplitude of oscillations, heat energy, potential well, potential barrier.