

**ФИЗИКА ТВЕРДОГО ТЕЛА**

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

25 экз.

1984 г.

УДК 669.5 : 620, 186

## К ТЕОРИИ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

В. Н. Соловьев, В. А. Хрисанов

Предсказан эффект существенной активации решеточных процессов в различного рода неупорядоченных конденсированных средах. Он связан с наличием случайного силового поля, действующего на диффундирующую частицу. Увеличение степени хаотичности этого поля приводит к повышению скорости диффузии в  $\exp(m\sigma/kT)$  раз ( $m$  — константа, зависящая от функции распределения по барьерам,  $\sigma$  — дисперсия соответствующего распределения). Проанализированы наиболее характерные особенности процессов диффузии в неупорядоченных средах.

Неупорядоченные конденсированные среды (НКС) в последнее время привлекают все большее внимание. Это связано с нетривиальностью их физических свойств, многие из которых находят практическое применение. Так, очевидный интерес представляют суперионные проводники [1-3], металлические стекла с уникальными магнитными свойствами [4], поликристаллические и аморфные полупроводники все шире используются для нужд электронной техники [5].

Многие важные свойства НКС определяются активационными решеточными процессами, изучение которых в отличие от электронных процессов [6, 7] началось в последние несколько лет. Имеющиеся экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы относительно особенностей этих процессов.

1) Коэффициенты диффузии в НКС значительно выше, чем в кристаллах (см. таблицу).

2) Имеются указания на отсутствие аррениусовской зависимости для энергии активации [8-10].

3) Диффузионные свойства, как правило, очень чувствительны к процессам структурной релаксации НКС [11].

В настоящей работе рассмотрены возможные причины такого поведения НКС.

Неупорядоченные среды — аморфные и стеклообразные полупроводники, аморфные магнетики, металлические и неметаллические сплавы и др. — обладают весьма различными свойствами. Однако, рассматривая поведение атомных частиц, мы встречаемся с некоторыми особенностями, присущими всем неупорядоченным системам [7]. Эти особенности обусловлены отсутствием периодичности в пространственном расположении атомов и наличием случайного слагаемого в зависимости потенциальной системы от расстояния  $E(\mathbf{r})$ . Здесь мы сталкиваемся с представлением о силовом поле, характеристики которого можно задавать только статистически. Поэтому в отличие от кристалла, где для диффузионного перескока имеется постоянный барьер  $E_a^c$ , в НКС существует некоторое распределение по барьерам (рис. 1). Имеет смысл поэтому говорить о вероятности атому иметь энергию в некотором интервале  $(E, E+dE)$ , определяемой функционалом  $F(E)$ .

Запишем коэффициент диффузии атомов в НКС в виде

$$D = D_0 \exp(-\langle E \rangle / kT), \quad (1)$$

где  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель, не зависящий от  $\langle E \rangle$ ;  $T$  — абсолютная температура;  $k$  — константа Больцмана;  $\langle E \rangle$  — соответствующим образом усредненная энергия активации.

Для формального удобства и сравнения с известными результатами [12] рассмотрение будем проводить для ионной проводимости

$$\Omega = \Omega_0 \exp(-\langle E \rangle/kT), \quad (2)$$

связанной с коэффициентом диффузии соотношением Нернста—Эйнштейна [1].

Теория процессов переноса в сильно неоднородных средах развита в работе Миллера и Абрахамса при исследовании прыжковой проводимости [13]. Исходя из локализованных в отдельных ямах атомов вычислим вероятность перехода атома между двумя состояниями  $i$  и  $j$ , разделенными барьером  $E^m = E_j - E_i$ ,

$$\nu_{ij} = \nu_{ij}^0 \exp(-E^m/kT) \exp(S^m/k). \quad (3)$$

Число переходов  $i \rightarrow j$  в единицу времени равно

$$\Gamma_{ij} = \nu_{ij} \exp(-E^f/kT) \exp(S^f/k). \quad (4)$$

В (3) и (4)  $E^f$ ,  $S^f$  — энергия и энтропия образования дефекта, участвующего в электропереносе;  $S^m$  — энтропия миграции;  $\nu_{ij}^0$  — величина порядка частоты атомных колебаний.

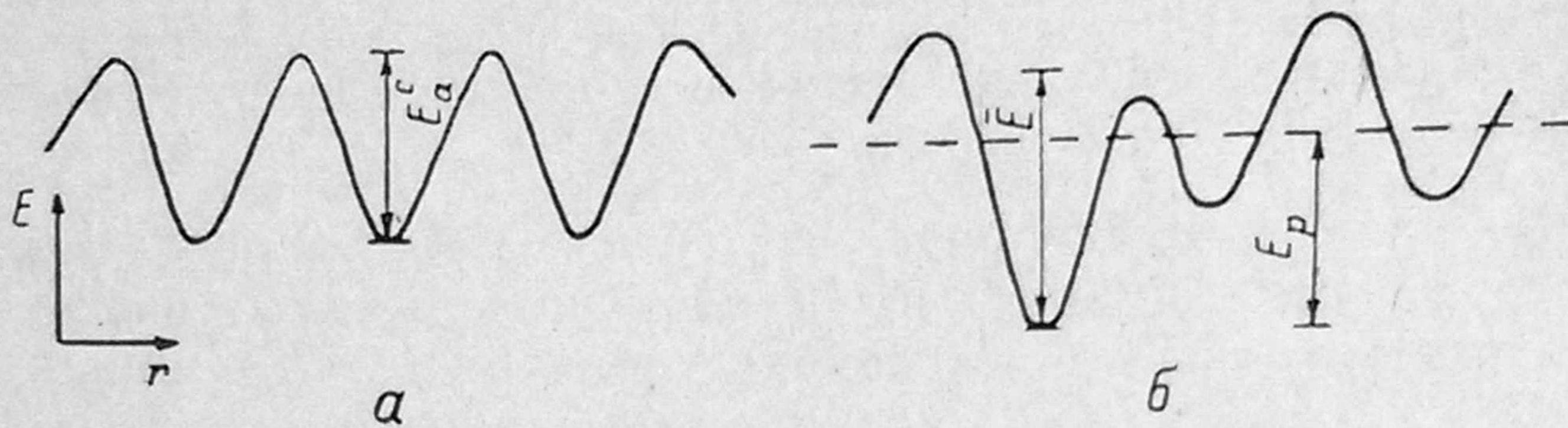


Рис. 1. Схематический вид потенциальной энергии движущегося атома от расстояния: а — в кристалле, б — в неупорядоченной среде,  $\bar{E}$  — среднее значение энергии,  $E_p$  — уровень протекания,  $E_a^c$  — энергия активации диффузии в кристаллической среде.

Отсчет энергий ведется от минимальных значений потенциальной энергии в кристалле (а) и устойчивого метастабильного состояния неупорядоченной среды (б).

В отсутствие электрического поля имеет место детальное равновесие, и ток перехода

$$\mathcal{J}_{ij} = -Ze^* (\Gamma_{ij} - \Gamma_{ji})$$

равен нулю. ( $Ze^*$  — эффективный заряд иона в единицах заряда электрона) В слабом поле прямые и обратные переходы окажутся несбалансированными: возникнет ток, величина которого в линейном по полю приближении равна

$$\mathcal{J}_{ij} = -[(Ze^*)^2 \Gamma_{ij} E a]/kT.$$

Здесь  $E$  — вектор напряженности электрического поля,  $a$  — средняя длина скачка иона.

Последнее выражение можно переписать в виде, напоминающем закон Ома,

$$\mathcal{J}_{ij} = R_{ij}^{-1} (U_i - U_j),$$

где  $R_{ij} = kT/[(Ze^*)^2 \Gamma_{ij}]$  — сопротивление перехода, а  $(U_i - U_j)$  — напряжение, приходящееся на переход.

С учетом (3) и (4)  $R_{ij}$  можно переписать в виде

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp(\xi_{ij}),$$

где

$$R_{ij}^0 = kT/\{(Ze^*)^2 \nu_{ij}^0 \exp[(S^f + S^m)/k]\},$$

$$\xi_{ij} = (E^f + E^m)/kT.$$

Таким образом, мы получили сетку случайных сопротивлений  $R_{ij}$ , соединяющих узлы со случайными барьерами между ними. Важной особенностью

рассматриваемой сетки является чрезвычайно широкий спектр значений  $R_{ij}$ .

В [12] проведено вычисление показателя экспоненты эффективной электропроводности среды с локальной удельной электропроводностью  $\Omega(\mathbf{r})$ , неоднородность которой экспоненциально велика, :

$$\Omega(\mathbf{r}) = \Omega \exp[-\xi(\mathbf{r})].$$

Показано, что если последовательно в порядке возрастания сопротивлений включать элементы среды, то показатель экспоненты  $\xi$  определится теми элементами, которые впервые создадут бесконечную связную область, обеспечивающую протекание тока. В этом случае  $\xi(\mathbf{r})$  равно критическому значению  $\xi_c$ , отыскиваемому методами теории протекания [12].

Следовательно, в выражениях (1)–(2) вместо  $\langle E \rangle$  следует подставить критическое значение  $E_p$ , называемое уровнем протекания. Коэффициент диффузии (1) теперь можно переписать в виде

$$D = D_0 \exp(-E_p/kT). \quad (5)$$

Вычислим уровень протекания. По смыслу он представляет собой минимальную энергию, которую должен иметь движущийся атом в пространстве с профилем потенциальной энергии  $E(\mathbf{r})$ . Найти  $E_p$  можно из условия, что доля пространства  $V_p(E)$ , занятого областями с энергией  $E \leq E_p$ , на пороге протекания равна так называемому инварианту Шера–Заллена [12],

$$V_p(E) = \int_{-\infty}^{E_p} F(E) dE = fx_c. \quad (6)$$

Здесь  $f$  — плотность упаковки,  $x_c$  — порог протекания для задачи узлов. Произведение  $fx_c$  постоянно и равно  $\approx 0.15$  для всех трехмерных решеток.

Проведем расчет  $E_p$ , например, для равномерного распределения

$$F(E) = \begin{cases} \frac{1}{b-a}, & a \leq E \leq b, \\ 0, & b < E < a. \end{cases} \quad (7)$$

В результате интегрирования (6) имеем

$$V_p = (E_p - b)/(b - a).$$

Вспомнив, что математическое ожидание для распределения (7)  $\bar{E} = (b+a)/2$ , а дисперсия  $\sigma = (b-a)/2\sqrt{3}$ , после некоторых преобразований получим

$$E_p = \bar{E} - m\sigma, \quad (8)$$

где  $m$  — положительная константа, равная в данном случае 1.21.

В [14] проведены расчеты для нормального распределения.<sup>1</sup> Здесь  $m=1.04$ . Показательное распределение дает  $m=0.84$ . Можно надеяться, что рассмотренные виды  $F(E)$  включают все практически интересные случаи распределения барьеров, либо же последние приближенно сводятся к ним.

Из соотношения (8) вытекают следующие выводы.

1) В неупорядоченной среде, имеющей с упорядоченной равные средние значения диффузионных барьеров  $\bar{E}$ , эффективная энергия активации  $E_p$  меньше на величину  $m\sigma$ , т. е. рассмотрение будем проводить в предположении, что  $\bar{E} = E_c^a$ . Все нижеследующее относится именно к таким системам. Действительно, в упорядоченной структуре  $\sigma=0$ , величина барьера постоянна для данного механизма миграции и равна  $E_c^a = E_p = \bar{E}$ . В НКС  $E_c^a = E_p = \bar{E} - m\sigma$ . Физически

<sup>1</sup> Заметим, что именно гауссово случайное поле представляет наибольший интерес. Во-первых, оно удовлетворяет всем физически реальным условиям, связанным с ограниченностью флуктуаций и др. Во-вторых, ряд физически интересных полей (например, пуассоновское) приближенно сводится к гауссовому при довольно общих требованиях [7].

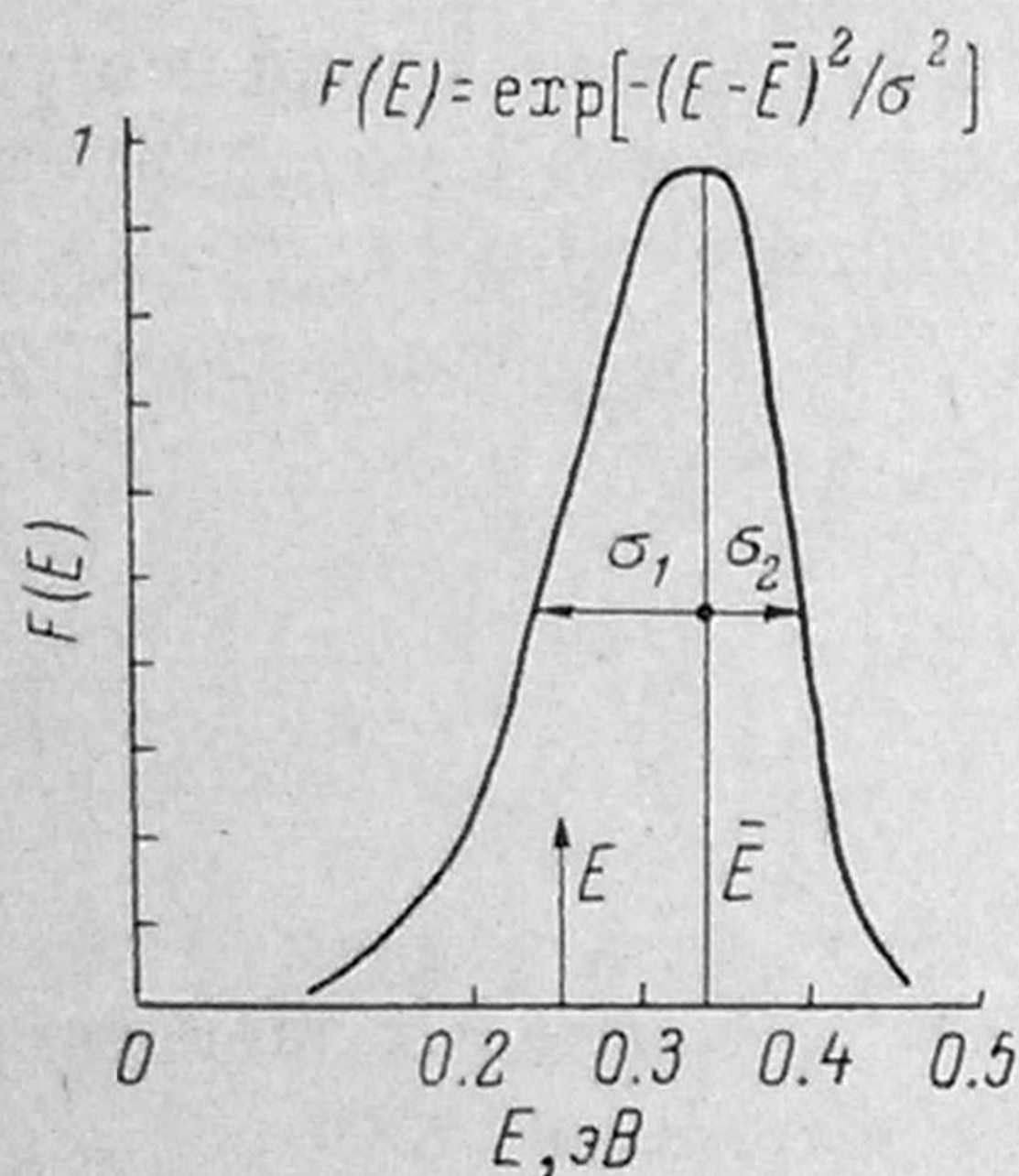
это соответствует тому, что в неупорядоченной среде всегда найдутся диффузионные траектории с барьерами ниже среднего, вдоль которых осуществляется перколяционное движение атомов. Механизм диффузии такого типа назовем перколяционным.

2) Энергия активации диффузии уменьшается с увеличением степени неупорядоченности среды, т. е. наблюдается эффект делокализации классических частиц в случайном поле. Возможен даже случай, когда дисперсность барьеров настолько велика, что  $m\sigma = \bar{E}$  и  $E_p = 0$ . Диффузия атомов становится безактивационной.

Заметим, что для актуальных значений  $E_a^c$  атермическая диффузия вряд ли возможна. Ее следует ожидать в системах, где энергия активации в кристаллическом состоянии низка (например, в некоторых супериониках [3]).

3) Эффект делокализации не зависит от вида случайного поля, определяемого функцией  $F(E)$ , — характер функции распределения меняет лишь величину эффекта.

Отметим, что сказанное выше относится не только к собственно-неупорядоченным системам, но и к кристаллическим средам, периодичность которых



нарушена любым из возможных способов (введением структурных дефектов при радиационных и других воздействиях, внедрением примесей и т. д.). Существенным здесь является модификация потенциального рельефа  $E(\mathbf{r})$ , обеспечивающая дисперсность активационных барьеров.

Рис. 2. Функция плотности вероятности для энергии миграции водорода в  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$  [15].

Она представляет собой два полуГауссиана с дисперсиями  $\sigma_1 = 0.092$  и  $\sigma_2 = 0.057$ .  $\bar{E} = 0.33$  эВ,  $E = 0.25$  эВ.

Остается интерпретировать перечисленные в начале работы особенности активационных процессов в НКС.

1) Подставим в выражение (1) для коэффициента диффузии вместо  $\langle E \rangle$  значение  $E_p$ . Имеем

$$D = D_0 \exp(-\bar{E}/kT) \exp(m\sigma/kT).$$

Откуда при  $\bar{E} \simeq E_a^c$  следует, что в неупорядоченных средах коэффициент диффузии в  $\exp(m\sigma/kT)$  раз больше, чем в соответствующих кристаллических фазах. Причем эффект делокализации максимален при низких температурах, что наблюдается экспериментально [11].

В приводимой таблице собраны известные данные по сравнительному исследованию диффузии практически всех типах НКС и их кристаллических аналогах. Видно, что энергия активации диффузии в НКС ниже, чем в кристаллах.

Особо следует остановиться на работе [15], представляющей прямое подтверждение полученных нами результатов. Авторы [15], исследуя внутреннее трение в металлическом стекле  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ , обнаружили релаксацию Горского, связанную с миграцией водорода. Из измерений частотной зависимости пика внутреннего трения найдено, что среднее время релаксации имеет вид

$$\bar{\tau}_R = \tau_{0R} \exp(\bar{E}/kT),$$

где  $\tau_{0R} = 1.4 \cdot 10^{-14}$  с,  $\bar{E} = 0.33$  эВ. Однако водород мигрирует с энергией активации  $E = 0.25$  эВ. На рис. 2 представлена функция распределения по барьерам для водорода, полученная в [15]. Воспользуемся ею и найдем, согласно (8), эффективную энергию активации для миграции водорода. Тогда при  $\bar{E} = 0.33$  эВ,  $\sigma = \sigma_1/2 + \sigma_2/2 = 0.075$  эВ, а  $m = 1.04$  имеем

$$E = 0.33 - 1.04 \cdot 0.75 = 0.25 \text{ эВ.}$$

Именно эта величина энергии активации наблюдается экспериментально [15].

2) Отклонение от зависимости Аррениуса в НКС обнаружено в ряде работ [8-10]. Данные по диффузии В в  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  и  $\text{Ni}_{59.5}\text{Nb}_{45.5}$ , Au в  $\text{Pd}_{11.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$ , неаррениусовское поведение энергии активации при диффузии водорода в металлических стеклах  $\text{TiCuH}_x$  ( $1.27 \leq x \leq 1.35$ ) при  $T=100-430$  К [9] и  $\text{Zr}_2\text{PdH}_x$  ( $1.68 \leq x \leq 2.90$ ) при  $T=140-465$  К [10]. В указанных температурных интервалах выявлено четыре энергии активации для  $\text{TiCuH}_x$  и три для  $\text{Zr}_2\text{PdH}_x$  (см. таблицу). Характерно, что с увеличением температуры энергия активации растет, приближаясь к значению для соответствующей кристаллической фазы.

Сравнение энергий активации диффузии в кристаллах и неупорядоченных конденсированных средах

| Материал   | Состояние           | Диффузانت | Температура, К                           | Энергия активации, эВ        | Источник литературы |
|--|---------------------|-----------|--|------------------------------|---------------------|
| $\text{TiCuH}_{1.3-1.35}$                                | Аморфное            | H         | 115-160<br>160-220<br>250-320<br>320-420 | 0.05<br>0.11<br>0.18<br>0.40 | [9]                 |
| $\text{TiCuH}_{0.94}$                                    | Кристаллическое     | H         | 350-570                                  | 0.80                         |                     |
| $\text{TiH}_{1.81-1.91}$                                 | Аморфное            | H         | 280-625                                  | 0.51                         |                     |
| $\text{Zr}_2\text{PdH}_{2.90}$                           | »                   | H         | 140-200<br>220-360<br>360-465<br>260-540 | 0.09<br>0.19<br>0.36<br>0.40 |                     |
| $\text{Zr}_2\text{PdH}_{2.90}$                           | Кристаллическое     | H         | 260-540                                  | 0.40                         | [16]                |
| $\text{Pd}_{77.5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16.5}$            | Аморфное            | Au        | 533-633                                  | 0.75-1.82                    |                     |
| $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$              | »                   | Au        | 623-658                                  | 2.04-2.09                    | [16]                |
| $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$                           | »                   | H         | 300-500                                  | 0.25                         | [15]                |
| $\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$                           | »                   | Ag        | 498-543                                  | 1.90                         | [11]                |
| $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$                           | »                   | Au        | 459-552                                  | 1.63                         | [17]                |
| Pd   | Кристаллическое     | Pd        | 1323-1773                                | 3.42                         |                     |
| $\text{Fe}_{19}\text{B}_{11}\text{Si}_{10}$              | Аморфное            | Ni        | 523-683                                  | 1.04                         |                     |
| Fe   | Кристаллическое     | Ni        | 873-953                                  | 3.10                         |                     |
| $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$    | Аморфное            | Fe        | 541-617                                  | 2.00                         | [18]                |
| $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$    | Кристаллическое     | Fe        | 717                                      | 2.36                         |                     |
| $\text{Gd}_{16}\text{Co}_{84}$                           | Аморфное            | Co        | 498-602                                  | 1.20                         | [11]                |
| $(\text{Li}_2\text{O})_{50}(\text{Nb}_2\text{O}_5)_{50}$ | Кристаллическое     | Li        | 733                                      | 1.90                         | [1]                 |
| Si   | Аморфное            | P         | 420                                      | 0.46                         | [19]                |
| Si   | Поликристаллическое | Al        | 511-561                                  | 1.69                         | [20]                |
| Si   | Кристаллическое     | Al        | 1400-1700                                | 3.45                         |                     |
| Si   | Поликристаллическое | As        | 1023-1223                                | 3.90                         | [21]                |
| Si   | Кристаллическое     | As        | 1200-1400                                | 4.10                         |                     |
| Si   | Аморфное            | B         | 500-700                                  | 1.50                         | [22]                |
| Si   | Кристаллическое     | B         | 1200-1400                                | 3.66                         | [23]                |
| Si   | »                   | P         | 1200-1400                                | 3.66                         |                     |

На наш взгляд, результаты легко интерпретировать исходя из соотношения (5). С повышением температуры происходит релаксация стекла. Степень упорядоченности его растет, значение  $\sigma$  падает, а величина  $E_a^c$  стремится к  $E_a^o$  с приближением к точке фазового перехода «стекло—кристалл» [14].

3) Неупорядоченные среды суть метастабильные образования, которые легко можно переводить в термодинамически более устойчивые. Это можно сделать, например, отжигая их при некоторой температуре, меньшей температуры стеклования. Естественно, имеющееся распределение барьеров будет изменяться, что и повлечет за собой изменение энергий активации миграции [11].

## Л и т е р а т у р а

- [1] *Tuller H. L., Button P. D., Uhlmann D. R.* J. Non—Cryst. Sol., 1980, vol. 40, p. 93.
- [2] *Гуревич Ю. Я., Харкац Ю. И.* УФН, 1982, т. 136, с. 693.
- [3] Физика суперионных проводников / Под ред. М. Б. Саламона. Рига: Зинатне, 1982.
- [4] *Петраковский Г. А.* УФН, 1981, т. 134, с. 305.
- [5] *Бонч-Бруевич В. Л.* УФН, 1983, т. 140, с. 583.
- [6] *Мотт Н., Дэвис Э.* Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1982.
- [7] *Бонч-Бруевич В. Л., Звягин И. П.* и др. Электронная теория неупорядоченных полупроводников. М.: Наука, 1981.
- [8] *Kijek M., Ahmadzadeh M., Cantor B., Cahn R. W.* Scripta Met., 1980, vol. 14, p. 1337.
- [9] *Bowman R. C. Jr., Maeland A. J.* Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 2328.
- [10] *Bowman R. C., Attalla Jr. A., Maeland A. J., Johnson W. L.* Sol., St. Commun., 1983, vol. 47, p. 779.
- [11] *Gupta D., Tu K. N., Asai K. W.* Thin Solid Films, 1982, vol. 90, p. 131.
- [12] *Шкловский Б. И., Эфрос А. Л.* Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
- [13] *Miller A., Abrahams E.* Phys. Rev., 1960, vol. 120, p. 745.
- [14] *Соловьев В. Н.* ФММ, 1982, т. 54, с. 876.
- [15] *Berry B. S., Pritchett W. C.* Phys. Rev., 1981, vol. B24, p. 1571.
- [16] *Akhtar D., Cantor B., Chan R. W.* Acta Metall., 1982, vol. 30, p. 1571.
- [17] *Бокштейн Б. С., Клинггер Л. М., Разумовский И. М., Уварова Е. Н.* ФММ, 1981, т. 51, с. 561.
- [18] *Valenta P., Maier K., Kronmuller H., Freitag K.* Phys. St. Sol. (b), 1981, vol. 106, p. 129.
- [19] *Danilin A. V., Dvurechenskii A. V., Ryazantsev I. A., Timofeev P. A., Verner V. D.* Phys. St. Sol. (a), 1981, vol. 65, p. 453.
- [20] *Reith T. M.* Appl. Phys. Lett., 1976, vol. 28, p. 152.
- [21] *Swaminathan B., Saraswat K. C., Dutton R. W.* Appl. Phys. Lett., 1982, vol. 40 (9), p. 795.
- [22] *Matsumura H., Sakai K., Maesa M., Furukawa S. J.* Appl. Phys., 54 (60), 3106, 1983, vol. 54 (60), p. 3106.
- [23] *Болтакс Б. И.* Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л.: Наука, 1972.

Криворожский государственный  
педагогический институт

Поступило в Редакцию  
8 июня 1983 г.  
В окончательной редакции  
29 марта 1984 г.