

ДИФФУЗИЯ В АМОРФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СЛОЯХ

В. Н. Соловьев

Методами теории протекания получено выражение для энергии активации диффузии в случайном поле, статистические характеристики которого заданы функционалом от энергии $P[E]$: $E_a^a = E - k\sigma$ (\bar{E} — среднее значение энергии; k — константа, зависящая от $P[E]$; σ — дисперсия в распределении E). Непротиворечиво объяснены имеющиеся экспериментальные данные по диффузии в аморфных слоях.

Аморфные металлические слои (АМС), обладая рядом интересных физических свойств, находят все более широкое применение в практике. Привлекают внимание аморфные стекла, поведение водорода в металлах [1], магнитные свойства аморфных сплавов и др. Интервал возможных применений АМС лимитируется их термической нестабильностью, связанной с процессами структурной релаксации, кинетика которых зависит от диффузионных характеристик.

Первые работы по диффузии в аморфных слоях появились сравнительно недавно [2], но уже сейчас можно указать на некоторые общие закономерности, отличающие ее от диффузии в кристаллах.

1. Диффузионная активность атомов в аморфных слоях значительно выше, чем в их кристаллических аналогах [1—6].

2. Коэффициент диффузии очень чувствителен к процессам структурной релаксации аморфной пленки и уменьшается при отжиге [1, 5].

3. Во многих случаях обнаружена неаррениусовская зависимость энергии активации E_a^a [1, 6].

Разброс значений предэкспоненциальных множителей D_0 , изменяющихся от 10 [4] до 10^{-10} см²/с [3], указывает на качественное различие механизмов миграции.

Как наиболее вероятные, рассматриваются вакансионный [4], междоузельный [6] и кооперативный [3] механизмы. Конкурентоспособность каждого из них должна определяться в каждом отдельном случае применительно к конкретному материалу и виду примеси.

В настоящей работе рассматриваются причины столь отличного от кристаллов поведения АМС, которые не зависят от механизма диффузии и являются, вероятно, общими для всех неупорядоченных систем.

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ В АМОРФНЫХ СЛОЯХ

Принципиальное отличие аморфного слоя от кристаллического заключено в поведении полной потенциальной энергии с расстоянием $E(r)$ (рис. 1).

Если в кристалле $E(r)$ есть периодическая функция координат, то в неупорядоченной среде, значение энергии в каждой точке есть величина случайная. Поэтому имеет смысл говорить о вероятности реализации некоторого значения E , определяемой функционалом $P[E]$, передающим статистические характеристики случайного поля (функция плотности вероятности) [7].

Найдем энергию активации E_a^a диффузии примеси в аморфной металлической среде. Предположим, что при переходе из кристаллического в аморфное состояние среднее значение энергии активации \bar{E} (математическое ожидание энергии) совпадает с энергией активации диффузии в кристалле E_a^c . В пользу этого говорит сохранение ближнего порядка в аморфной среде, типа химических связей, сходство

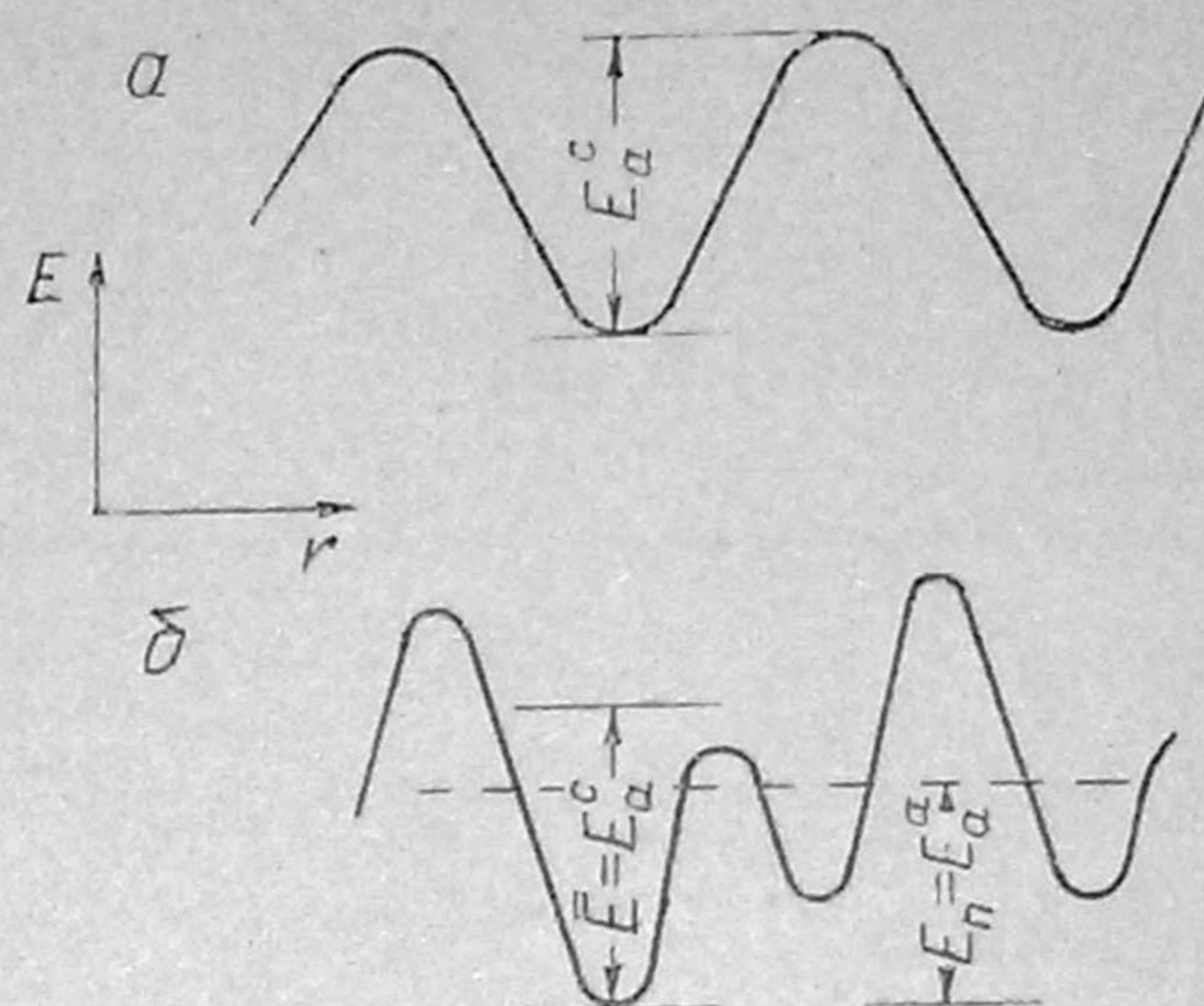
оптических и других свойств [8]. Для отыскания E_a^a воспользуемся методами теории протекания [9, 10].

Требуется найти минимальную энергию, которую должен иметь диффундирующий атом в пространстве с профилем потенциальной энергии $E(\mathbf{r})$. Искомая энергия E_{II} называется уровнем протекания и находится из условия, что доля пространства V_c , занятого областями с энергией $E \leq E_{II}$ на пороге протекания, равна инварианту решеточной задачи узлов [8]:

$$V_c = f x_c = \int_a^{E_{II}} P[E] dE, \quad (1)$$

где f — плотность упаковки; x_c — порог протекания для задачи узлов. Произведение $f \cdot x_c$ оказывается равным $0,16 \pm 0,01$ для всех трехмер-

Рис. 1. Схематический вид потенциальной энергии $E(\mathbf{r})$: a — в кристалле; b — в неупорядоченной среде; \bar{E} — среднее значение энергии активации; E_a^c, E_a^a — энергии активации диффузии в кристаллическом и аморфном состояниях соответственно.



ных решеток [8]. В большинстве физически интересных случаев $P[E]$ можно выбрать в виде распределения Гаусса [7]

$$P[E] = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2} \right]. \quad (2)$$

Тогда из (1) следует

$$0,15 = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{E_{II}} \exp \left[-\frac{(E - \bar{E})^2}{2\sigma^2} \right] dE. \quad (3)$$

Переходя к новым переменным $t = \frac{E - \bar{E}}{\sigma}$, $dE = \sigma dt$, имеем

$$0,15 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{\frac{-\infty - \bar{E}}{\sigma}}^{\frac{E_{II} - \bar{E}}{\sigma}} \exp \left(-\frac{t^2}{2} \right) dt = \Phi \left(\frac{E_{II} - \bar{E}}{\sigma} \right) - \Phi \left(\frac{-\infty - \bar{E}}{\sigma} \right), \quad (4)$$

где Φ — функция Лапласа. Поскольку

$$\Phi \left(\frac{-\infty - \bar{E}}{\sigma} \right) \simeq \Phi(-\infty) = -\frac{1}{2}, \quad (5)$$

из (4) и (5) следует $\Phi(E_{II} - E)/\sigma = -0,35$. Или окончательно

$$E_{II} = \bar{E} - k\sigma \quad (k=1,5). \quad (6)$$

По определению, пороговая энергия E_{II} равна искомой энергии активации E_a^a . Следовательно, энергия активации диффузии в АМС меньше, чем в соответствующей кристаллической среде на величину $k\sigma$.

Легко показать, что соотношение (6) получается и для других функционалов $P[E]$.

Так, для равномерного и экспоненциального распределения постоянный коэффициент k принимает значение соответственно 1,21 и 1,06, а σ имеет смысл дисперсии в распределении по барьерам. Из (6) следует, что при уменьшении σ (переходу в кристаллическое состояние) $E_{II} \rightarrow \bar{E}$, то есть энергия активации диффузии в аморфной среде стремится к таковой для кристалла.

Таким образом, существование случайного поля в неупорядоченных средах приводит к частичной делокализации примесных состояний. Этому обстоятельству обязано появление дополнительного (отрицательного) члена в энергии активации, зависящего от степени неупорядоченности системы σ .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены литературные данные относительно диффузионных характеристик АМС.

Таблица 1

Материал	Состояние	Диффузانت	Температура, К	Энергия активации, эВ	Лит. источник
α -TiCuH _{1,3-1,35}	Аморфн.	H	115—160	0,05	[1]
			160—220	0,11	
			250—320	0,18	
			320—420	0,40	
TiCuH _{0,94}	Кристалл.	H	350—570	0,80	
TiH _{1,81-1,91}	Аморфн.	H	280—625	0,51	
Pd _{77,5} Cu ₆ Si _{16,5}	Аморфн.	Au	533—633	1,10	[2]
Pd	Кристалл.	Pd	1323—1773	3,42	[3]
Pd ₈₁ Si ₁₉	Аморфн.	Ag	459—552	1,63	
Fe ₇₉ B ₁₁ Si ₁₀	Аморфн.	Ni	523—683	1,04	[3]
	Кристалл.	Ni	873—953	3,19	
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₄ B ₆	Аморфн.	Fe	541—617	2,00	[4]
Fe ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₆ B ₆	Кристалл.	Fe	717	2,36	

Из представленных данных видно, что в кристаллическом состоянии энергия активации диффузии всегда больше, чем в аморфном. Это связано, как показано выше, с существованием распределения активационных барьеров, обусловленного видом потенциальной энергии (см. рис. 1). Релаксация (или отжиг) АМС должна приводить к уменьшению σ . Согласно (6), E_a^a будет увеличиваться, достигая предельного значения E_a^c при переходе в кристаллическое состояние. Такие процессы, по-видимому, наблюдаются в [1, 5]. В работе [1]

получены четыре энергии активации при диффузии водорода в аморфных стеклах α -TiCuH_{1,3-1,35}. С повышением температуры отжига энергия активации растет (см. табл. 1). Если предположить, что на самом деле имеется одна энергия активации E_a^c , то измеряемая энергия в соответствии с (6) есть величина E_a^c , уменьшенная на $k\sigma$. Из (6)

Таблица 2

T, К	E_a^a , эВ	σ
137	0,05	0,50
190	0,11	0,46
285	0,18	0,41
370	0,40	0,27
500	0,80	0,00

можно найти верхний и нижний пределы σ . При $E = 0,80$ эВ, $k = 1,5$; $E_a^a = 0,05$ эВ, $\sigma = (E_a^c - E_a^a) / k = 0,50$. При переходе к кристаллу $\sigma = 0$ и $E_a^a = E_a^c = 0,80$ эВ. На рис. 2 представлена зависимость E_a^a от температуры и дисперсии. Выбранной E_a^a сопоставлялось среднее арифметическое значение температуры из диапазона, в котором наблюдается данное E_a^a . Промежуточные значения дисперсии на рис. 2 найдены графически и совпадают с полученными из соотношения (6) (см. рис. 2 и

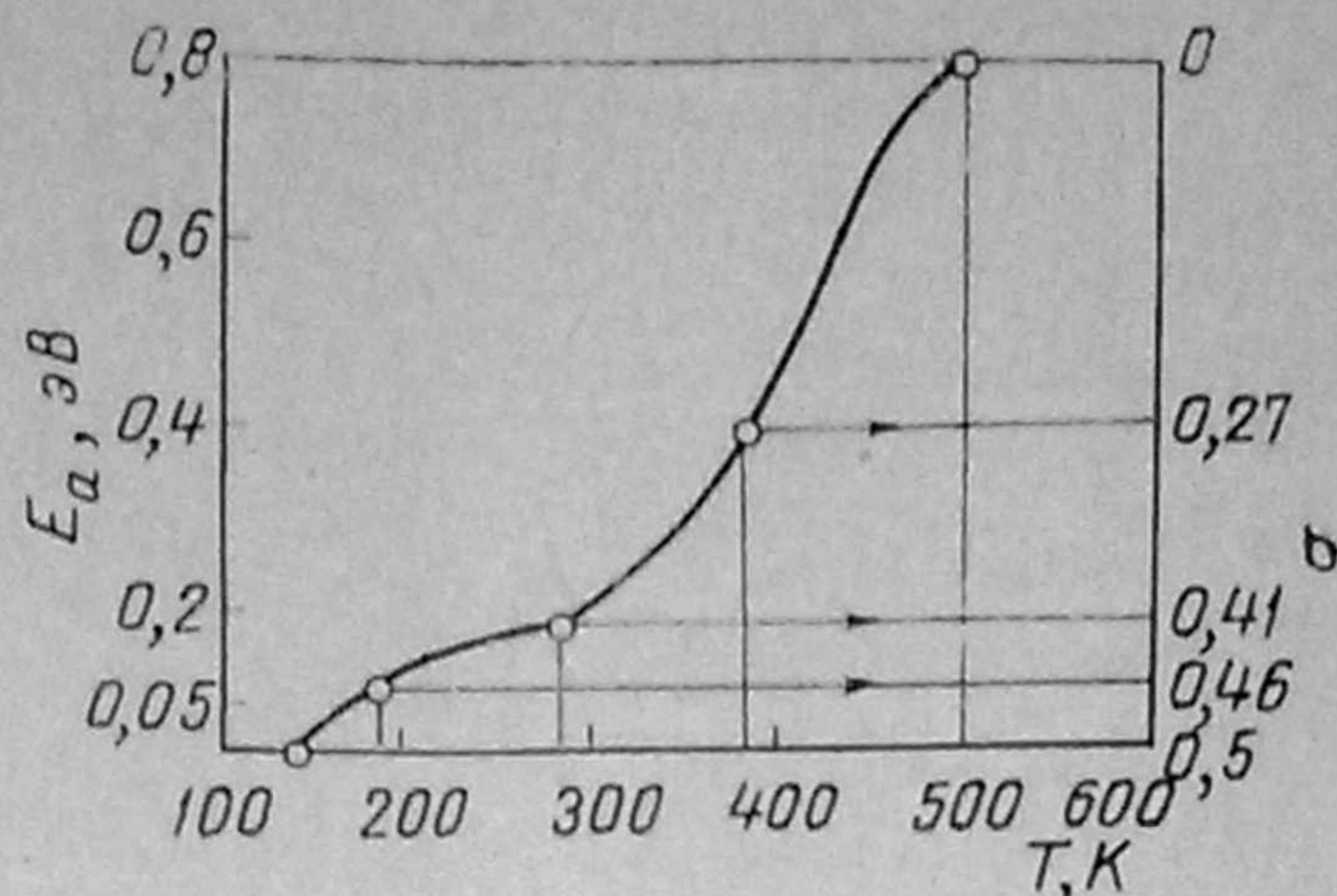


Рис. 2. Зависимость энергии активации диффузии в аморфных металлических стеклах α -TiCuH_x [1] от температуры и степени неупорядоченности стекла σ .

табл. 2). Таким образом, имеется непосредственная связь между E_a^a и σ , что находится в соответствии с развиваемыми представлениями.

Предложенная модель снижения эффективной величины потенциального барьера для диффузионного перескока вследствие наличия случайного поля позволяет объяснить имеющиеся экспериментальные данные по диффузии в аморфных металлических слоях.

Особенности активационных характеристик АМС связаны с их структурной неупорядоченностью, приводящей к появлению новых каналов миграции, имеющих более низкие барьеры. Отсюда понятны высокие коэффициенты диффузии примесей, чувствительность к изменению локального окружения, неаррениусовская зависимость энергии активации от температуры и др. Обнаруженный эффект делокализации атомных частиц в неупорядоченных средах объясняет, видимо, высокую кристаллизационную способность АМС и их предрасположенность к процессам деградации и старения.

Выражаю благодарность проф. А. Е. Киву за постоянный интерес к работе и проф. В. Л. Бонч-Бруевичу за обсуждение результатов.

Криворожский педагогический институт

Поступила в редакцию 12 января 1982 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bowman R. C. Jr., Maeland A. J. NMR studies of diffusion in the metallic glass TiCuH_x. — Phys. Rev., 1981, A24, 5, p. 2328—2333.
2. Chen H. S., Kimerling L. C., Poate I. H., Brown W. L. Diffusion in a Pd—Cu—Si metallic glass. — J. Appl. Phys. Letters, 1978, 32, 8, p. 461—463.
3. Бокштейн Б. С., Клиггер Л. М., Разумовский И. М., Уварова Е. Н. О диффузии в аморфных сплавах. — ФММ, 1981, 51, вып. 3, с. 561—568.
4. Valenta P., Maier K., e. a. Self-diffusion of iron in the amorphous alloys Fe₄₀Ni₄₀R₁₄B₆ and Fe₈₀B₂₀. — Phys. stat. sol., 1981, 106, 1, p. 129—133.
5. Rosenblum M. P., Spaepen R., Turnbull D. Diffusion and structural relaxation in compositionally modulated amorphous metal films. — J. Appl. Phys. Letters, 1980, 37(2), p. 184—186.
6. Kijek M., Ahmadzadeh M., Cantor B., Cahn R. W. Diffusion in amorphous alloys. — Scripta Met., 1980, 14, p. 1337—1340.
7. Bonch-Bruевич V. L., Mironov A. G., Zviagin I. P. Behavior of the charge carriers in a random force field and some problems of the electronic theory of disordered semiconductors. — Rev. del Nuovo Cimento, 1973, 3, 4, p. 321—418.
8. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М.: Мир, 1974, 472 с.
9. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.
10. Садовский М. В. Локализация электронов в неупорядоченных системах: критическое поведение и макроскопические проявления. — УФН, 1981, 133, № 2, с. 223—257.