

Соловьев

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ФИЗИКА МЕТАЛЛОВ  
И  
МЕТАЛЛОВЕДЕНИЕ

ТОМ 58

2

ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК

1984

УДК 539.213 : 539.219.3.001

## ПЕРКОЛЯЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ ДИФФУЗИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ СРЕДАХ

В. Н. Соловьев

Развита теория диффузии атомов в неупорядоченных средах. Показано, что перколяционный подход позволяет получить выражения для энергии активации и предэкспоненциального множителя  $D_0$ , которые существенно отличаются от традиционно используемых. Параметры диффузии связаны с параметрами случайного поля, действующего на диффузانت. В зависимости от того, где находится система относительно порога протекания, значение  $D_0$  может как возрастать, так и значительно уменьшаться. Энергия активации с ростом степени неупорядоченности среды всегда уменьшается. Имеющиеся экспериментальные данные интерпретируются с позиций перколяционного механизма миграции.

Физика неупорядоченных конденсированных сред (НКС): суперионных проводников, аморфных магнетиков, металлических и неметаллических сплавов и др. — пользуется повышенным вниманием [1]. Это связано как с чисто научным интересом к природе неупорядоченного состояния, так и с важностью технических приложений.

Многие практически интересные свойства НКС определяются их диффузионными характеристиками. Как правило, коэффициент диффузии классических частиц в неупорядоченных средах значительно больше, чем в соответствующих кристаллических аналогах [2]. Исключение составляет водород в некоторых аморфных системах [3], для которого существуют «ловушки» (примеси [3] или специальные межузельные положения [8]), приводящие к модификации потенциального рельефа и повышению энергии активации диффузии. В других случаях [4] диффузия водорода ускорена.

Если коэффициент диффузии  $D$  записать в форме Аррениуса

$$D = D_0 \exp(-E_a/kT), \quad (1)$$

то его возрастание в НКС может быть связано либо уменьшению энергии активации диффузии  $E_a$ , либо росту предэкспоненциального множителя  $D_0$ .

Ранее нами показано [2], что случайный характер потенциального рельефа в неупорядоченной среде приводит к частичной делокализации частицы. Причем степень делокализации тем больше, чем выше степень неупорядоченности системы. При выводе выражения для энергии активации были использованы представления теории протекания. Поэтому назовем механизм диффузии в НКС перколяционным.

Настоящая работа посвящена выяснению вклада предэкспоненциального множителя в коэффициент диффузии.

Выведем выражение для коэффициента диффузии при перколяционном механизме движения. Запишем частоту скачка иона между двумя состояниями  $i$  и  $j$ , разделенными случайным барьером  $E^m$

$$v_{ij} = v_0 \exp(-E^m/kT) \exp(S^m/k). \quad (2)$$

Число переходов в единицу времени

$$\Gamma_{ij} = v_{ij} \exp(-E^f/kT) \exp(S^f/k). \quad (3)$$

Здесь  $E^f$ ,  $S^f$  — энергия и энтропия образования дефекта, участвующего в элементарном акте перескока;  $S^m$  — энтропия миграции;  $v_0$  — частота атомных колебаний. В слабом электрическом поле  $E$  величину тока,

возникающего из-за несбалансированности перескоков  $i \rightleftharpoons j$ , в линейном по полю приближении можно записать в форме закона Ома

$$I_{ij} = R_{ij}^{-1} (U_i - U_j),$$

где  $R_{ij} = kT / [(Ze^*)^2 \Gamma_{ij}]$ , а  $(U_i - U_j)$  можно трактовать как напряжение, приходящееся на переход  $i-j$ ,  $R_{ij}$  — сопротивление этого перехода. С учетом (2) и (3)  $R_{ij}$  можно переписать в виде

$$R_{ij} = R_0 \exp(\gamma_{ij}); \quad (4)$$

$$R_0 = kT / \{[(Ze^*)^2 v_0] \exp(S^f + S^m)/k\}, \quad \gamma_{ij} = (E^f + E^m)/kT.$$

Сетка случайных сопротивлений (4) определяет электропроводность неупорядоченной среды. В [5] проведено вычисление показателя экспоненты эффективной электропроводности среды с локальной электропроводностью  $\sigma(r)$ , неоднородность которой экспоненциально велика

$$\sigma(r) = \sigma \exp[-\gamma(r)]. \quad (5)$$

Оказалось, что если последовательно в порядке возрастания сопротивлений включать элементы среды, то показатель экспоненты определится теми элементами, которые впервые образуют бесконечную связную область, обеспечивающую протекание тока (так называемый бесконечный кластер). В этом случае выражение (5) надо записать в виде

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_p/kT), \quad (6)$$

$E_p$  — так называемый уровень протекания, представляющий собой эффективную энергию активации электропроводности;  $\sigma_0 = 1/R_0 L$ , а  $L = a |x - x_c|^{-\nu_3}$  — радиус корреляции, характеризующий среднее значение расстояния между узлами бесконечного кластера;  $x_c$  — порог протекания для задачи узлов;  $a$  — постоянная решетки;  $\nu_3$  — индекс радиуса корреляции (для трехмерных решеток  $\nu_3 \approx 0,9$ ).

Используя далее соотношение Нернста — Эйнштейна  $D = \sigma kT/n (Ze^*)^2$ , для коэффициента диффузии получим

$$D = \frac{v_0 |x - x_c|^{\nu_3}}{n_0 a} \exp(S^m/k) \exp(-E_p/kT). \quad (7)$$

В [2] получено выражение для уровня протекания через параметры случайного поля

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

где  $\bar{E}$  — среднее значение энергии активации в случайном поле с заданной функцией распределения барьеров  $F(E)$ ;  $\sigma^*$  — дисперсия;  $m$  — положительный коэффициент, зависящий от  $F(E)$ . Очевидно, что скорость диффузионных процессов в НКС при фиксированном  $E$  будет тем выше, чем больше степень неупорядоченности среды.

Наконец, соотношение (7) можно переписать в форме (1), если предэкспоненциальный множитель записать в виде

$$D_0 = (v_0 |x - x_c|^{\nu_3}) \exp(S^m/k) / n_0 a, \quad (9)$$

где  $n = n_0 \exp(-E^f/kT) \exp(S^f/k)$  — концентрация активированных ионов;  $n_0$  — экзemplярная плотность атомов в единице объема.

Для сравнения приведем традиционное выражение для  $D_0$ , заимствованное из теории диффузии в кристаллах [6]

$$D_0 = f a^2 v_0 \exp[(S^f + S^m)/k]. \quad (10)$$

Здесь  $f$  — корреляционный фактор порядка единицы.

В таблице представлены сравнительные данные для предэкспоненциальных множителей в неупорядоченных средах и кристаллах. Причем отобраны только те из них, для которых известны энергии активации. Видно, что в большинстве случаев в НКС предэкспоненциальные множители существенно (на 5—10 порядков) меньше, чем в кристаллическом состоянии. Исключение составляют атомы железа в  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ .

Сравнение энергий активации и предэкспоненциальных множителей в кристаллических (К) и аморфных (А) средах

Материал	Состояние	Диффузانت	$E_a$ , эВ	$D_0$ , см <sup>2</sup> /с	Лит. источник
$\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$	А	Fe	2,00	10,0	[7]
»	К	Fe	2,36	1,0	
»	А	H	0,51	$8,5 \cdot 10^{-3}$	[8]
$\text{Fe}_{79}\text{B}_{11}\text{Si}_{10}$	А	Ni	1,04	$2,5 \cdot 10^{-10}$	
Fe	К	Ni	3,10	1,4	[9]
$\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$	А	Au	1,09	$1,4 \cdot 10^{-9}$	
Pd	К	Au	3,43	0,1	[10]
$\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$	А	H	0,25	$3,0 \cdot 10^{-3}$	
Pd	К	Ag	0,24	$2,6 \cdot 10^{-3}$	[11]
$\text{Pd}_{81}\text{Si}_{19}$	А	H	1,64	$1,0 \cdot 10^{-6}$	
$\text{Gd}_{16}\text{Co}_{84}$	А	Co	1,20	$1,0 \cdot 10^{-7}$	[12]

Исходя из выражения (9), рост  $D_0$  можно легко объяснить, приняв точку зрения авторов [13], предложивших существование «обобщенных дефектов». Последние представляют собой точечные дефекты — вакансию или межузельный атом, в окрестности которых имеется разупорядоченная область, простирающаяся изотропно вплоть до атомов второй координационной сферы. Это обстоятельство обеспечивает рост энтропийного множителя в (1) до величины  $(10-15)k$ .

В [14] развита идея о связи диффузии с локальным плавлением. Предложено новое уравнение коэффициента решеточной диффузии в неупорядоченной среде с использованием известных значений свободной энергии Гиббса и энтропии при температурах изучения самодиффузии  $T$  и температуре плавления  $T_s$ . Анализ термодинамических и экспериментальных данных по диффузии в аморфных металлах позволил получить новое уравнение для коэффициента диффузии. Предэкспоненциальный множитель имеет вид

$$D_0 = f a^2 v_0 \exp[-0,5 (S_T + \Delta S_{\text{пл}})/k], \quad (11)$$

$S_T$  — энтропия для монокристалла при температуре  $T$ ;  $\Delta S_{\text{пл}}$  — изменение энтропии при переходе металла в жидкое состояние при температуре  $T_s$ .

Привлекательным представляется так называемый кооперативный механизм миграции. В частности, особенности диффузии в металлических стеклах объясняются в рамках этого механизма [9]. Предполагается случайное блуждание группы из  $n \geq 4$  атомов, обеспечивающее уменьшение длины скачка и энтропийного множителя (при  $\Delta S < 0$ ). В этом случае удается получить

$$D_0 = f j_0^2 \frac{kT}{h} \frac{[1 - \exp(h\nu/kT)]^{3n-6}}{[1 - \exp(h\nu^*/kT)]^{3n-7}},$$

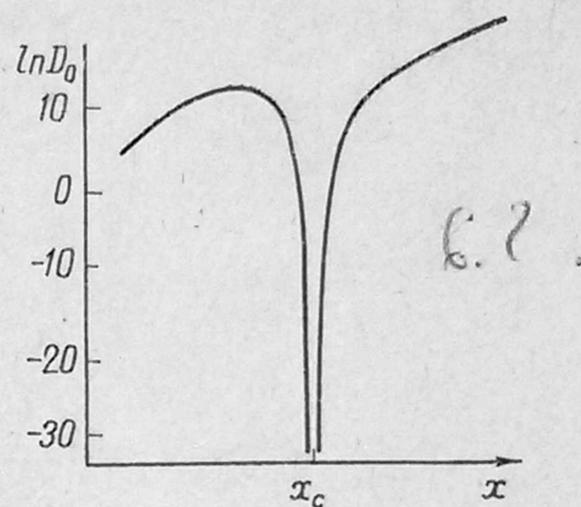
где  $\nu^*$  — частота колебаний атомов в седловой точке;  $j_0$  — критическое смещение атома, достаточное для перескока.

Кооперативный механизм миграции [9], как и механизм локального плавления [14], объясняют уменьшение  $D_0$ , но совершенно непригодны в случаях, когда  $D_0$  растет.

Наконец, имеются указания на возможное уменьшение частоты колебаний диффундирующих атомов в неупорядоченных средах [15]. Однако они не нашли широкой поддержки ввиду очевидного усложнения классической картины миграции, когда сомнительной становится модель отдельных прыжков в широких и мелких ямах.

Имеющиеся данные по поведению  $D_0$ , на наш взгляд, можно объяснить следующим образом (см. рисунок). Если в рассматриваемой среде степень неупорядоченности мала ( $x < x_c$ ), значение  $D_0$  меняется в основном за счет энтропийного множителя. Об этом говорит тот факт, что энергия активации практически не меняется. Из приведенных в таблице к таким системам относится Fe в аморфном магнетике  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ , H в  $\text{Pd}_{80}\text{Si}_{20}$ . Вблизи порога протекания  $x \approx x_c$  и, согласно (9),  $D_0$  сильно уменьшается за счет множителя  $|x - x_c|^{v_3}$ . Энергия активации также сильно уменьшается, если предположить пропорциональность между

Типичная зависимость предэкспоненциального множителя от величины  $x$ . При малых  $x$  предэкспоненциальный фактор возрастает за счет роста энтропийного члена. С приближением к порогу протекания  $x_c$  значение  $D_0$  резко падает, а с удалением от  $x_c$  снова увеличивается ввиду роста энтропии миграции.



дисперсией в распределении по барьерам  $\sigma^*$  из (8) и степенью неупорядоченности среды  $x$ . К таким системам из приведенных в таблице относится, например, Ni в  $\text{Fe}_{79}\text{V}_{11}\text{Si}_{10}$ , Au в  $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$ .

Таким образом, особенности поведения предэкспоненциального множителя коэффициента диффузии в неупорядоченных средах определяются степенью неупорядоченности среды. Однако в отличие от энергии активации, которая всегда уменьшается с ростом  $x$  (или  $\sigma^*$ ), множитель  $D_0$  может возрастать и уменьшаться в зависимости от того, где находится рассматриваемая система относительно порога протекания.

Криворожский пединститут

Поступила в редакцию  
28 декабря 1983 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бонч-Бруевич В. Л. Вопросы электронной теории неупорядоченных полупроводников. — УФН, 1983, 140, с. 583—637.
2. Соловьев В. Н. Диффузия в аморфных металлических слоях. — ФММ, 1982, 54, вып. 4, с. 876—879.
3. Pine D. J., Cotts R. M. Diffusion and electrotransport of hydrogen and deuterium in vanadium-titanium and vanadium-chromium alloys. — Phys. Rev. B, 1983, 28, p. 641—647.
4. Bowman R. C. Jr., Attalla A., Maeland A. J., Johnson W. L. Hydrogen mobility in crystalline and amorphous  $\text{Zr}_2\text{PdH}_x$ . — Solid State Comm., 1983, 47, p. 779—782.
5. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979, 416 с.
6. Болтакс Б. И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. Л., 1972, 384 с.
7. Valenta P., Maier K., Kronmuller H., Freitag K. Self-diffusion of iron in the amorphous alloys  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$  and  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ . — Phys. stat. sol. (b), 1981, 106, p. 129—133.
8. Lin R.-W., Johnson H. H. Hydrogen permeation in the metallic glass  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ . — J. Non-Cryst. Sol., 1982, 51, p. 45—56.

9. Бокштейн Б. С., Клингер Л. М., Разумовский И. М., Уварова Е. Н. О диффузии в аморфных сплавах. — ФММ, 1981, 51, вып. 3, с. 561—568.
  10. Akhtar D., Cantor B., Cahn R. W. Measurements of diffusion rates of Au in metal—metal and metal—metalloid glasses. — Acta Met., 1982, 30, p. 1571—1577.
  11. Berry B. S., Pritchett W. C. Gorsky relaxation and hydrogen diffusion in metallic glass Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub>. — Phys. Rev. B, 1981, 24, p. 2299—2302.
  12. Gupta D., Tu K. N., Asai K. W. Tracer diffusion in amorphous Pd<sub>80</sub>Si<sub>20</sub> and Gd<sub>16</sub>Co<sub>84</sub>. — Thin Solid Films, 1982, 90, p. 131—137.
  13. Seeger A., Chik K. P. Diffusion mechanisms and point defects in silicon and germanium. — Phys. stat. sol., 1968, 29, p. 455—542.
  14. Осипов К. А. Уравнения коэффициентов самодиффузии по границам зерен и в аморфных металлах. — ДАН СССР, 1981, 257, с. 693—697.
  15. Tuller H. L., Button D. P., Uhlmann D. R. Fast ion transport in oxide glasses. — J. Non-Cryst. Sol., 1980, 40, p. 93—118.
-