

УДК 531.19 : 532.72 : 539.213

© 1991

ПЕРЕХОД ОТ НОРМАЛЬНОЙ К АНОМАЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

B. B. Свиридов

Показано, что в неупорядоченных твердых телах имеет место непрерывный переход от нормального режима атомной диффузии к аномальному при изменении степени разупорядоченности, температуры или пространственно-временных масштабов. Этот вывод основан на анализе полученного оригинальным методом динамического решения уравнения Фоккера—Планка для диффузии в случайному стационарном одномерном потенциале.

Диффузия в идеальном кристалле рассматривается обычно как результат атомных скачков из одного положения в решетке в эквивалентное другое, отделенное от первого потенциальным барьером [1]. При этом среднеквадратичное смещение меченого атома R изменяется со временем t по закону

$$R = (2Dt)^{1/2}, \quad (1)$$

а энергия активации, определяющая температурную зависимость коэффициента диффузии D , равна высоте барьеров. Закон (1) справедлив в масштабах длины, превышающих постоянную решетки a , и на временах, больших, чем $\sim a^2/D$ — время преодоления одного барьера.

В значительно меньшей степени разработаны теоретические представления об особенностях атомной диффузии и структурной релаксации в неупорядоченных твердотельных системах, таких как межфазовые границы [2], границы зерен [3], аморфные металлические сплавы [4, 5] и полупроводники [6] и просто дефектные кристаллы [7], несмотря на то что эти проблемы представляют заметный научный и практический интерес, а близкая по предмету исследований теория электронных и колебательных возбуждений в неупорядоченных средах [8] является одним из наиболее динамично развивающихся направлений физики конденсированных сред. Известные к настоящему времени результаты можно кратко суммировать следующим образом.

Моделирование диффузии в неупорядоченном твердом теле случайным блужданием на решетке со случаем распределением энергии меченого атома в узлах и(или) перевальных точках [9–11] показало, что введение разупорядоченности приводит к изменению коэффициента диффузии и неаррениусской его зависимости от температуры; сам же закон диффузии (1) остается в силе. Аналогичные результаты получены методами молекулярной динамики [12]. Много работ в последнее время посвящено проблеме диффузии в неупорядоченных средах в более общей постановке [13]. В них, как правило, рассматривается блуждание частицы в поле заданной случайной силы $f(r)$. Установлено, что при этом теоретически возможны аномальные режимы [14–16], когда коэффициент диффузии обращается в нуль, а среднеквадратичное смещение растет со временем медленнее, чем по закону (1). Однако при такой постановке задачи потенциальная энергия частицы $U(r) = -\int f dr$ (если она существует) — нестационарная случайная функция r ; в частности, с вероятностью единица $|U(r)|$ при-

нимает неограниченно большие значения при $r \rightarrow \infty$. Поскольку энергия атома в любой точке твердого тела конечна, эти результаты, очевидно, прямо не приложимы к атомной диффузии в неупорядоченных твердотельных системах.

Цель настоящей работы — продемонстрировать, что в неупорядоченных твердых телах имеет место непрерывный переход от нормальной диффузии к аномальной (НАД-переход) при изменении степени разупорядоченности, температуры или пространственно-временных масштабов. Рассмотрен простейший одномерный случай, что позволило представить результаты в прозрачной аналитической форме. Хотя одномерные системы в силу их низкой связности чувствительны к самому слабому нарушению упорядоченности [8], приводятся аргументы, показывающие применимость основных выводов к системам более высоких размерностей. Известны и реальные ситуации, которые могут быть сведены к диффузии в одномерном потенциале.

1) Диффузия в сильно анизотропных кристаллах (например, диффузия лития в рутиле [17]).

2) Движение дислокаций, которое осуществляется за счет одномерного движения перегибов вдоль линии дислокации [18]. Равновесные положения перегиба на последней разделены потенциальными барьерами (рельеф Пайерлса второго рода). Если высота этих барьеров достаточно велика, подвижность перегиба определяется временем их термоактивационного преодоления. Взаимодействие перегиба с примесями и другими дефектами, случайным образом распределенными в ядре дислокации и вокруг нее, может привести к заметной случайной добавке к исходному рельефу Пайерлса.

3) Диффузия в материале с одномерным беспорядком, к которым относится, например, твердый раствор $Cd_xZn_{1-x}Se$ [19]. Селениды кадмия и цинка имеют структуры соответственно вюрцита и сфалерита, отличающиеся порядком чередования плотноупакованных атомных слоев. В области составов $0.3 < x < 0.5$ энергия дефекта упаковки становится настолько мала, что чередование плотноупакованных слоев происходит случайным образом, формируя одномерный беспорядок.

1. Решение уравнения диффузии в стационарном случайном потенциале

Отправной точкой является уравнение Фоккера—Планка, описывающее диффузию в одномерном потенциальном поле $U(x)$ при условии, что среда является достаточно вязкой [20]

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\mu \frac{dU}{dx} \rho + d \frac{\partial \rho}{\partial x} \right), \quad (2)$$

где $\rho(x, t)$ — плотность вероятности обнаружить блуждающую частицу в момент t в точке x ; μ — подвижность, предполагаемая постоянной; d — локальный (затравочный) коэффициент диффузии, связанный с μ соотношением Эйнштейна $d = \mu T$; температура T измеряется в энергетических единицах. Случайный потенциал $U(x)$ моделирует взаимодействие блуждающего атома с неупорядоченной матрицей. Условие однородности системы в среднем [8] сводится в данном случае к требованию стационарности случайной функции $U(x)$ [21]. Заметим, что решения уравнения (2) для периодического [22] и случайногого стационарного потенциалов имеют много общего.

Пусть в начальный момент частица находится в точке $x=0$. Тогда изображение $\rho(x, t)$, по Лапласу, $P(x, s)$ удовлетворяет уравнению

$$(P' + u' P)' - x^2 P = 0 \quad (3)$$

и условиям

$$P(-0, s) = P(+0, s), \quad (4)$$

$$P'(-0, s) - P'(+0, s) = d^{-1}, \quad (5)$$

$$P(\pm\infty, s) = 0, \quad (6)$$

где введен безразмерный потенциал $u(x) = U(x)/T$, $x^2 = s/d$, штрихи означают дифференцирование по x .

Решение уравнения (3) ищем в форме

$$P_{\pm}(x, s) = d^{-1} [\varphi_+(0) - \varphi_-(0)]^{-1} \exp \left[u(0) - u(x) - \int_0^x \varphi_{\pm}(\xi) d\xi \right], \quad (7)$$

удовлетворяющей условиям (4) и (5). Здесь P_+ , P_- — решение (3) при $x > 0$ и $x < 0$ соответственно; $\varphi_+(x)$, $\varphi_-(x)$ — новые неизвестные функции, удовлетворяющие уравнению Риккатти

$$\varphi'_{\pm} = -x^2 + u' \varphi_{\pm} + \varphi_{\pm}^2. \quad (8)$$

Нетривиален критерий выбора нужного решения (8) из всех возможных. Для чисто периодического потенциала u искомое решение должно быть периодическим [22]. Другими словами, это решение являлось бы циклом уравнения (8), достижаемым при движении вдоль любой интегральной кривой, притягивающейся к этому циклу. Для случайного, но стационарного потенциала искомое решение не будет периодическим, но останется в некотором смысле циклом. Практически в качестве $\varphi_-(x)$ можно взять любое отрицательное и ограниченное при $x = -\infty$ решение (8), поскольку, как несложно показать, с ростом x оно быстро сходится к «циклу». Действительно, пусть $\varphi(x)$ — некоторое решение (8). Если $\varphi(x_0) \leqslant 0$, то $\varphi(x) < 0$ для всех $x > x_0$, так как при $\varphi=0$ производная $\varphi' = -x^2 < 0$. Пусть теперь φ_1 и φ_2 — два любых отрицательных при некотором $x=x_0$ решения. Выписывая (8) для φ_1 и для φ_2 , вычитая уравнения друг из друга и усредняя результат с учетом того, что в силу стационарности потенциала $\langle u' \rangle \equiv 0$, получаем

$$\left\langle \frac{d}{dx} \ln |\varphi_1 - \varphi_2| \right\rangle = \langle \varphi_1 \rangle + \langle \varphi_2 \rangle. \quad (9)$$

Отсюда следует, что благодаря отрицательности φ_1 и φ_2 при $x > x_0$ разность $\varphi_1 - \varphi_2$ экспоненциально быстро стремится к нулю по мере роста x . Угловые скобки здесь и далее означают усреднение по координате или, что то же самое, по ансамблю реализаций потенциала $u(x)$.

Точно так же в качестве $\varphi_+(x)$ можно взять любое положительное и ограниченное при $x = +\infty$ решение благодаря его быстрой сходимости к (другому) «циклу» с уменьшением x . Явный вид обоих циклов зависит от конкретной реализации $u(x)$ и значения x . Требования ограниченности $\varphi_{\pm}(\pm\infty)$ обеспечивают выполнение условий (6) и оказываются достаточными для однозначного конструирования искомых решений.

Наиболее интересно поведение $\varphi_{\pm}(x)$ при малых x (соответствующих большим t). Так как при $u(x) = \text{const}$ $\varphi_{\pm} = \pm x$, будем искать решение (8) в виде формального ряда по степеням x

$$\varphi_{\pm}(x) = e^{u(x)} \left\langle e^{-u} \right\rangle \sum_{k=1}^{\infty} x^k c_k^{\pm}(x), \quad (10)$$

множитель перед суммой выделен для упрощения выкладок.

Подставляя (10) в (8) и приравнивая коэффициенты при одинаковых степенях x , получаем систему рекуррентных уравнений для $c_k^{\pm}(x)$, интегрирование которой дает

$$c_1^{\pm}(x) = c_{10}^{\pm} = \text{const}, \quad (11)$$

$$c_{\frac{1}{2}}^{\pm}(x) = c_{20}^{\pm} + \int_0^x [(c_{10}^{\pm})^2 \langle e^{-u} \rangle e^{u(\xi)} - e^{-u(\xi)} \langle e^{-u} \rangle] d\xi, \quad (12)$$

$$c_k^{\pm}(x) = c_{k0}^{\pm} + \langle e^{-u} \rangle \int_0^x e^{u(\xi)} \sum_{i=1}^{k-1} c_i^{\pm}(\xi) c_{k-i}^{\pm}(\xi) d\xi. \quad (13)$$

Константы интегрирования c_{k0}^{\pm} получаются из обсуждавшегося выше требования ограниченности $\varphi_{\pm}(\pm\infty)$, что эквивалентно ограниченности $c_k^{\pm}(\pm\infty)$ для всех k . Например, $c_{\frac{1}{2}}^{\pm}(\pm\infty)$ будет ограничено (в среднем), когда среднее значение подынтегрального выражения в (12) равно нулю [21]. Отсюда вытекает, что

$$c_{10}^{\pm} = \pm (\langle e^u \rangle \langle e^{-u} \rangle)^{-1/2}. \quad (14)$$

Остальные константы интегрирования могут быть в принципе вычислены тем же способом.

Если теперь ограничиться в разложении (10) первым слагаемым, подставить его в (7) и обратить преобразование Лапласа, получим следующую асимптотику $\rho(x, t)$ при больших t :

$$\rho(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi D t}} \frac{e^{-u(x)}}{\langle e^{-u} \rangle} \exp \left[-\frac{(x + h(x))^2}{4Dt} \right], \quad (15)$$

где эффективный коэффициент диффузии дается выражением

$$D = d \langle e^{U/T} \rangle \langle e^{-U/T} \rangle, \quad (16)$$

а

$$h(x) = \operatorname{sgn}(x) \int_0^x [\langle e^{u(\xi)} \rangle / \langle e^u \rangle - 1] d\xi = \operatorname{sgn}(x) \int_0^x g(\xi) d\xi \quad (17)$$

описывает задержку блуждающей частицы перед потенциальными барьерами.

2. Обсуждение результатов

а) Коеффициент диффузии. Формула (16) совпадает с известными точными выражениями для коэффициента диффузии в одномерном «твердом теле» [10, 11]. Из нее следует, что если функция распределения значений потенциала $w(U)$ при больших $|U|$ убывает быстрее, чем

$$\tilde{w}(U) \sim \exp(-|U|/\sigma), \quad (18)$$

где σ — некоторая константа, то средние в (16) существуют и диффузия носит нормальный характер. В противном случае средние расходятся $D=0$, диффузия аномальна. Наконец, в случае экспоненциального распределения (18) имеет место динамический переход от нормальной диффузии при $T > \sigma$ к аномальной при $T < \sigma$ (НАД-переход).

б) Крупномасштабная природа нормальной диффузии. Помимо перенормировки коэффициента диффузии и естественного Больцмановского множителя $e^{-u}/\langle e^{-u} \rangle$ решение (15) задачи о диффузии в случайному потенциале отличается от решения в отсутствие потенциала добавкой $h(x)$. В случае периодического $u(x)$ абсолютное значение $h(x)$ не превосходит периода a и ее необходимо учитывать лишь в масштабах длин, меньших a [22]. Аналогичный критический масштаб a^* существует и для случайногого потенциала. Чтобы показать это, вычислим средний квадрат $h(x)$ (очевидно, $\langle h \rangle \equiv 0$)

$$\langle h^2(x) \rangle = \int_0^x d\xi' \int_0^x d\xi'' \langle g(\xi') g(\xi'') \rangle = 2\sigma_g^2 \int_0^x (x - \xi) R_g(\xi) d\xi, \quad (19)$$

где $R_g(\xi)$ — коэффициент автокорреляции [21] стационарной случайной функции $g(x)$, определенной в (17); $\sigma_g^2 = \langle g^2(x) \rangle - \langle e^{2u} \rangle / \langle e^u \rangle^2 - 1$.

При x , превышающем характерную корреляционную длину l_c , на которой R_g заметно отличается от нуля, второе слагаемое в круглых скобках в (19) становится несущественным и

$$\langle h^2(x) \rangle \sim 2\sigma_g^2 x \int_0^\infty R_g(\xi) d\xi \sim \sigma_g^2 l_c x. \quad (20)$$

Добавкой $h(x)$ можно пренебречь, если $x \gg \langle h^2(x) \rangle^{1/2}$, что с учетом (20) эквивалентно $x \gg a^*$, где

$$a^* = l_c \langle e^{2u} \rangle / \langle e^u \rangle^2. \quad (21)$$

Определенный таким образом критический масштаб a^* существенно зависит от температуры и, когда $\langle e^u \rangle \gg 1$, может намного превосходить характерный размер деталей потенциала l_c . В случае аномальной диффузии, когда среднее $\langle e^u \rangle$ расходится, a^* становится бесконечно большим.

Таким образом, диффузия в одномерном случайном потенциале имеет хорошо определенный нормальный характер только в масштабах длин, больших, чем a^* , и соответственно времен, больших, чем $\tau^* = a^{*2}/D$. В более мелких масштабах определяемые случайной добавкой $h(x)$ флуктуации среднеквадратичного смещения и других характерных величин оказываются велики по сравнению с самими этими величинами. Кроме того, вычисление второго члена разложения (10) показывает, что в среднем он меньше первого при малых x , соответствующих $t > \tau^*$. По-видимому, это означает, что при $t < \tau^*$ разложение (10) вообще расходится. Причины этого скорее всего аналогичны рассмотренным в [22] причинам необходимости на малых временах решения уравнения диффузии в периодическом потенциале. Именно если потенциал — чисто периодический с периодом a , то при $t \leq a^2/D$ частица дрейфует по склону потенциального рельефа из начального положения к ближайшей долине. Затем при $a^2/D \leq t \leq a^2/D$ формируется квазистационарное распределение плотности вероятности $p(x, t)$, локализованное в окрестности долины. Это напоминает процесс Орнштейна—Уленбека [23], описывающий диффузию в квадратичном потенциале $u(x) \sim x^2$. Обе стадии плохо описываются проектом решения в форме (7). И лишь при $t \geq a^2/D$, когда частица перевалит через первый барьер, она начинает ощущать периодичность потенциала, обусловливающую нормальный закон диффузии (1) и пригодность решения в форме (7).

Для случайного потенциала соображения схожи. Роль периода здесь играет a^* . Движение частицы в пространственно-временных масштабах, более мелких, чем a^* и τ^* , носит характер дрейфа к наиболее глубокому в окрестности размерами $\sim a^*$ минимуму потенциала с последующим формированием квазистационарного распределения и т. д. Исходя из этого, можно назвать a^* и τ^* соответственно собственной дрейфовой длиной и временем данной системы.

в) НАД — к в а з и п е р е х о д в т е л а х к о н е ч н ы х р а з м е р о в . Из п. «а» и «б» следует, что аномальность диффузии тесно связана с расходимостью собственной дрейфовой длины. Условия $D=0$ и $a^*=\infty$ либо одновременно выполняются (аномальная диффузия), либо одновременно не выполняются (нормальная диффузия). Исключением является особый случай потенциала с экспоненциальным распределением (18), когда температуры НАД-перехода, определенные по обращению D в нуль и по обращению a^* в бесконечность, различаются на величину σ .

Для тел конечного размера различие между нормальной и аномальной диффузией смазывается. При достаточно низкой температуре собственная дрейфовая длина a^* превосходит любую заданную длину системы и установить нормальный характер диффузии становится трудно. Поведение

такой системы (даже макроскопической) определяется такой существенно микроскопической величиной, как экстремальные значения, достигаемые потенциалом в данной реализации [22].

Чем больше a^* по сравнению с размером системы L , тем труднее выявить разницу между нормальным и аномальным диффузионным поведением. Поэтому можно считать, что в любой системе конечного размера имеет место НАД-квазипереход при температуре T_L , при которой a^* становится равной L . Такой переход не является резким в отличие от истинного НАД-перехода в бесконечной системе. Однако ширина области перехода на шкале температур ΔT может быть достаточно мала. Например, для нормального (гауссова) распределения значений потенциала можно, используя определение a^* (21), оценить ΔT как

$$\Delta T = T_L \ln z / 2 \ln (L/l_c), \quad (22)$$

где z — значение параметра a^*/L , достаточное для того, чтобы НАД-квазипереход можно было считать завершенным. Принимая $z=10$, $L=1$ см, $l_c=10^{-7}$ см, получаем $\Delta T/T_L=0.07 \ll 1$.

г) Обобщение на высшие размерности. Имеются прямые указания на существование НАД-квазиперехода в твердотельных системах с размерностью, большей единицы. Так, при компьютерном моделировании диффузии по неупорядоченным границам зерен [24] было обнаружено, что нормальное соотношение $R \sim N^{1/2}$ между среднеквадратичным смещением меченого атома и числом шагов N (играющим роль времени) начинает определенно выполнятся лишь при достаточно большом $N \sim \exp(E/T)$, где E — характерная высота случайных потенциальных барьеров. Это согласуется с развивающимися представлениями и следующей из них оценкой собственного дрейфового времени τ^* . Аналогично моделирование самодиффузии в объеме аморфного сплава методами молекулярной динамики [12] дает нормальную зависимость (1) лишь при достаточно высокой температуре.

Такое соответствие выводам, следующим из решения одномерной задачи, не случайно. В двух и более измерениях имеется множество возможных путей ухода блуждающей частицы из начальной точки. Однако с понижением температуры все более предпочтительной становится одна из траекторий, вдоль которой приходится преодолевать наименьшие барьеры. С вероятностью, близкой к единице, движение частицы локализуется в окрестности этой траектории, приобретая одномерный характер.

Итак, описанный метод решения уравнения Фоккера—Планка основан на разложении по спектральному параметру и дает динамическое (пригодное для отдельной реализации) решение. Это позволяет дать описание диффузии в случайному потенциале с произвольным законом распределения и корреляционными свойствами. Метод применим и к другим задачам о транспортных и волновых процессах в неупорядоченной среде.

В масштабах, меньших собственной дрейфовой длины a^* , диффузия в неупорядоченных твердых телах носит мезоскопический характер. Например, время выхода частицы из области размером менее a^* крайне сильно зависит от конкретной реализации потенциала в этой области.

Неупорядоченные системы «твердотельного» типа (обладающие свойством однородности потенциала в среднем) можно разбить на три класса. К первому относятся те, для которых $a^*=\infty$ при $T < \infty$ (системы с истинно аномальной диффузией); ко второму — те, для которых при $T > 0$ $a^* < \infty$ (системы с нормальной диффузией; к ним относятся, по-видимому, все системы размерности выше единицы [13, 16]). Особый класс составляют одномерные системы с экспоненциальным распределением потенциала (18), у которых температура НАД-перехода конечна и существует область температур, где уже $a^*=\infty$, но еще $D \neq 0$. Это поведение заслуживает отдельного исследования, так же как и вопрос о свойствах

систем, для которых среднее $\langle e^{2u} \rangle$ конечно, т. е. $a^* < \infty$, а $\langle e^{-u} \rangle$ расходится, т. е. $D=0$ («модель долин» [11] с аномальной диффузией).

В неупорядоченных твердых телах конечных размеров имеет место НАД-квазипереход, когда быстро возрастающая с понижением температуры собственная дрейфовая длина a^* превосходит размер системы L . Если отношение $a^*/L < \infty$, но достаточно велико, то поведение такой системы практически неотличимо от поведения системы с аномальной диффузией, для которой $a^*=\infty$.

Список литературы

- [1] Маннинг Дж. Кинетика диффузии атомов в кристаллах. М., 1971. 278 с.
- [2] Страумал Б. Б., Бокштейн Б. С., Клингер Л. М., Швинглерман Л. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 5. С. 1317—1320.
- [3] Алешин А. Н., Бокштейн Б. С., Петелин А. Л., Швинглерман Л. С. // Металлофизика. 1980. Т. 2. № 4. С. 83—89.
- [4] Valenta P., Maier K., Kronmüller H., Freitag K. // Phys. Status Solidi (b). 1981. V. 105. N 2. P. 537—542.
- [5] Driesen G., Kehr K. W., Richter D. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. B 12. P. 8132—8144.
- [6] Shinar R., Mitra S., Wu X.-L., Shinar J. // J. Non-Cryst. Solids. 1989. V. 114. N 1. P. 220—222.
- [7] Jain S. C., Parashar D. C. // J. Phys. and Chem. Solids. 1964. V. 25. N 11. P. 1269—1271.
- [8] Йифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М., 1982. 360 с.
- [9] Белашенко Д. К. // ФММ. 1982. Т. 53. № 6. С. 1076—1085.
- [10] Горбунов Д. А., Клингер Л. М. // ФММ. 1986. Т. 61. № 6. С. 1084—1088.
- [11] Haus J. V., Kehr K. W. // Phys. Repts. 1987. V. 105. B 5—6. P. 263—406.
- [12] Brandt E. H. // J. Phys. Condens. Matter. 1987. V. 1. B 50. P. 10003—10014.
- [13] Havlin S., Ben Avraham D. // Adv. Phys. 1987. V. 36. N 6. P. 695—798.
- [14] Синай Я. Г. // Теория вероятностей и ее применение. 1982. Т. 27. № 2. С. 247—254.
- [15] Stanley H. E., Havlin S. // J. Phys. A. 1987. V. 20. N 9. P. 615—619.
- [16] Bouchaud J. P., Comtet A., Georges A., Le Doussal P. // J. de Phys. 1987. V. 48. N 9. P. 1445—1450.
- [17] Johnson O. W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 1A. P. 284—290.
- [18] Хирт Дж., Лоте И. Теория дислокаций. М., 1972. 600 с.
- [19] Власов Ю. А., Козловский В. И., Маслов А. Ю. и др. // XII Всес. конф. по физ. полупроводников. Тез. докладов. Ч. 1. Киев, 1990. С. 208—209.
- [20] Risken H. The Fokker—Planck Equation. Berlin e. a., 1984.
- [21] Левин Б. Г. Теоретические основы статистической радиотехники. М., 1969. 752 с.
- [22] Свиридов В. В. // Исследования по физике конденсированных сред. Воронеж, 1990. С. 36—50.
- [23] Гардинер К. В. Стохастические методы в естественных науках. М., 1986. 528 с.
- [24] Горбунов Д. А., Клингер Л. М. // Структура и свойства внутренних границ раздела в металлах и полупроводниках. Воронеж, 1988. С. 65—69.

Воронежский
государственный педагогический институт,
Кафедра общей физики
Воронеж

Поступило в Редакцию
28 марта 1990 г.
В окончательной редакции
2 января 1991 г.