

УДК 539.21

© 1991

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В СТРУКТУРАХ СО СТАТИЧЕСКИМ БЕСПОРЯДКОМ

Н. П. Лазарев, М. П. Фатеев

На основе уравнений, описывающих диффузию в случайных структурах при больших концентрациях диффундирующих частиц, найдены выражения для коэффициентов диффузии как в нулевом приближении, которое является уточнением полученного ранее в феноменологическом подходе, так и в приближении эффективной среды, которое учитывает эффекты протекания.

При диффузии некоторых атомов, например водорода, в металлах взаимодействие между диффундирующими атомами проявляется лишь в запрете атомных переходов в занятые другими атомами узлы. Коррелированные случайные блуждания частиц при таком взаимодействии изучались преимущественно в идеальных решетках с ограниченным числом возможных значений частот переходов W_{nm} [1-5]. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии в аморфном теле рассматривались в феноменологическом подходе [6-8], который иногда приводит к противоречивым результатам [6]. Целью настоящей работы является исследование диффузии в неупорядоченных структурах на основе строгих уравнений, учитывающих невозможность нахождения в узле более одной частицы, аналогично подходу, принятому в [1-5].

Если диффундируют частицы только одного типа, то легко показать, что запрет перехода в занятый узел не меняет характера диффузии в любых, в том числе и топологически неупорядоченных структурах с симметричными по узлам вероятностями переходов, т. е. при $W_{nm} = W_{mn}$. Поскольку единственной причиной возникновения концентрационной зависимости диффузии является асимметрия частот переходов из одного узла в другой и обратно или, другими словами, разброс уровней энергии различных узлов, то простейшей моделью структуры, адекватной рассматриваемой задаче, является модель решетки со случайными ловушками [1]. Эта модель позволяет искать решение в приближении эффективной среды, аналогичном приближению когерентного потенциала [1]. Первоначально приближение эффективной среды было построено для задачи случайных связей (симметричные W_{nm}) [9, 10], а затем успешно применено для задачи случайных ловушек [11, 12] и для топологически неупорядоченных структур (так называемый метод z -эффективного) [13, 14]. Учет концентрационной зависимости диффузии даже в простейшей модели решетки со случайными ловушками приводит к новому типу управляющего уравнения, в котором частоты W_{nm} содержат как симметричную, так и несимметричную части, что значительно усложняет рассмотрение. Самосогласованное приближение эффективной среды удается получить только для стационарной диффузии (на больших временах) и с использованием дополнительного приближения, которое, впрочем, является точным в одномерной решетке и в решетках бесконечной размерности. Реальные аморфные тела имеют трехмерную структуру, но в то же время обладают двумерными и одномер-

ными субструктурами с существенно отличными от объемных свойствами [15]. Это обстоятельство делает отнюдь не абстрактным рассмотрение диффузии атомов в нетрехмерных пространствах, в частности в поликластерных структурах обычная диффузия атомов замещения является двумерной [15].

1. Основные уравнения

Пусть задана структура с координатами узлов $\mathbf{r}_n \equiv \mathbf{n}$. Для определенности будем рассматривать простую кубическую d -мерную решетку с постоянной решетки, равной единице. Если число диффундирующих по решетке частиц много меньше числа узлов, то частицы совершают взаимно независимые случайные блуждания, которые описываются уравнением [1]

$$\dot{P}(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0) = \sum_{\mathbf{n}'} [W_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} P(\mathbf{n}', t | \mathbf{m}, 0) - W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} P(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0)], \quad (1)$$

где $P(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0)$ — вероятность обнаружить частицы в узле \mathbf{n} в момент времени t , если при $t=0$ она находилась в узле с координатами \mathbf{m} ; $W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ — частота перехода частицы из узла \mathbf{n} в узел \mathbf{n}' . Суммирование в (1) производится по ближайшим соседям узла \mathbf{n} . Величины $W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ предполагаются случайными с заданными свойствами. Диффузия атомов в твердом теле обычно имеет термоактивируемый характер и частоты переходов представимы в виде

$$W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} = W_0 \exp[-(E_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} - E_{\mathbf{n}})/T], \quad (2)$$

где $E_{\mathbf{n}}$ — энергия частицы в узле \mathbf{n} ; $E_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ — энергия в седловой точке между узлами \mathbf{n} и \mathbf{n}' ; T — температура в энергетических единицах; W_0 — некоторая частота порядка дебаевской.

Если число частиц не мало, их блуждания становятся взаимно коррелированными. В данной работе учитываются корреляции, обусловленные запретом обнаружить в узле решетки более одной частицы [2-8]. Такой запрет соблюдается, если положить вероятность перехода частицы в занятый узел равной нулю. Обозначим $P(\mathbf{n}, t)$ — вероятность того, что в момент времени t некоторая частица находится в узле \mathbf{n} . Соответственно $1 - P(\mathbf{n}, t)$ — вероятность того, что узел \mathbf{n} вакантен. С учетом этого имеем уравнение, описывающее коррелированные случайные блуждания частиц

$$\begin{aligned} \dot{P}(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0) = & \sum_{\mathbf{n}'} [W_{\mathbf{n}'\mathbf{n}} (1 - P(\mathbf{n}, t)) P(\mathbf{n}', t | \mathbf{m}, 0) - \\ & - W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} (1 - P(\mathbf{n}', t)) P(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0)]. \end{aligned} \quad (3)$$

Начальные условия: $P(\mathbf{n}, 0) = P^0(\mathbf{n})$, $P(\mathbf{n}, 0 | \mathbf{m}, 0) = \delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}}$. По определению,

$$P(\mathbf{n}, t) = \sum_{\mathbf{m}} P^0(\mathbf{m}) P(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0), \quad (4)$$

поэтому уравнение для вероятности $P(\mathbf{n}, t)$ имеет вид

$$\dot{P}(\mathbf{n}, t) = \sum_{\mathbf{n}'} [W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} (1 - P(\mathbf{n}, t)) P(\mathbf{n}', t) - W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'} (1 - P(\mathbf{n}', t)) P(\mathbf{n}, t)]. \quad (5)$$

Уравнение (3) описывает диффузию меченой частицы, а (5) — диффузию всех (собственных) частиц. В отличие от случая малого числа частиц, когда $P(\mathbf{n}, t) \rightarrow 0$, уравнения (3) и (5) существенно различны, поэтому диффузионное поведение меченой частицы отличается от диффузии полного числа частиц [7].

Количественной характеристикой относительной доли занятых частицами узлов является концентрация

$$c = N^{-1} \sum_{\mathbf{n}} P(\mathbf{n}, t), \quad (6)$$

суммирования производится по большому объему. В соответствии с (2) представим частоты $W_{nn'}$ в виде

$$W_{nn'} = w_{nn'} \Gamma_n, \quad w_{nn'} = w_{n'n}. \quad (7)$$

Легко видеть, что в случае $\Gamma_n = \text{const}$, т. е. когда $W_{nn'}$ симметричны по индексам « n » и « n' », уравнение (5) является линейным и его решение не зависит от концентрации частиц c , а уравнение для меченой частицы (3) при ненулевых концентрациях c приобретает тривиальный множитель $1-c$ в правой части (3). Обратим внимание, что, поскольку уравнения вида (3), (5) описывают диффузию в любых структурах, для симметричных $W_{nn'}$ концентрационная зависимость диффузии собственных атомов пропадает, а влияние ненулевых концентраций c на диффузию меченых атомов сводится к замене $W_{nn'} \rightarrow (1-c)W_{nn'}$ в произвольных структурах с $W_{nn'} = W_{n'n}$.

Учитывая, что концентрационная зависимость диффузии в основном определяется несимметричной частью $W_{nn'}$, в дальнейшем для простоты будем полагать симметричную часть $w_{nn'} = 1$.

Уравнения (3) и (5) в общем случае являются нелинейными, и способы решения подобных уравнений могут быть разными в зависимости от конкретной постановки задачи: граничных и начальных условий, наличия источников и стоков и т. д. Представляет интерес исследование уравнений (3) и (5) вблизи физически важных решений $P(n, t)$, одним из которых является равновесное $P^e(n)$, обращающее в нуль поток в правой части (5). Из детального баланса равновесные значения $P^e(n)$ определяются соотношением

$$\Gamma_n P^e(n) / (1 - P^e(n)) = H, \quad (8)$$

где H — константа, связанная с концентрацией c соотношением

$$\langle H / (H + \Gamma_n) \rangle = c. \quad (9)$$

Здесь и далее $\langle . . . \rangle$ означает усреднение по соответствующим случайным величинам, в данном случае — по случайным частотам Γ_n , распределенным с заданной плотностью вероятностей $\rho(\Gamma_n)$.

Если начальное распределение $P^0(n)$ близко к равновесному, т. е. выполняется соотношение $|P^0(n) - P^e(n)| \ll P^e(n)$, то уравнение (5) можно линеаризовать вблизи $P^e(n)$

$$P(n, t) = P^e(n) + R(n, t). \quad (10)$$

Близость $P^0(n)$ к $P^e(n)$ обеспечивает малость $R(n, t)$ по сравнению с $P^e(n)$ на всех временах.

Подставляем (10) в (5), оставляем в правой части (5) только линейные по $R(n, t)$ члены и с учетом (7) и (8) имеем уравнение, описывающее диффузию собственных атомов

$$\dot{R}(n, t) = \sum_{n'} \frac{\Gamma_n}{H + \Gamma_n} \frac{\Gamma_{n'}}{H + \Gamma_{n'}} \left[\frac{(H + \Gamma_{n'})^2}{\Gamma_{n'}} R(n', t) - \frac{(H + \Gamma_n)^2}{\Gamma_n} R(n, t) \right] \quad (11)$$

с начальным условием $R(n, 0) = P^0(n) - P^e(n)$.

Аналогично для величины $P(n, t | m, 0)$, описывающей диффузию меченых атомов, из (3), (7), (8) получаем уравнение

$$\dot{P}(n, t | m, 0) = \sum_{n'} \frac{\Gamma_n}{H + \Gamma_n} \frac{\Gamma_{n'}}{H + \Gamma_{n'}} [(H + \Gamma_{n'}) P(n', t | m, 0) - (H + \Gamma_n) P(n, t | m, 0)]. \quad (12)$$

Уравнения (11), (12) совместно с (9) являются основой для анализа концентрационных зависимостей величин, характеризующих диффузию. Оба уравнения имеют вид

$$\Phi(\mathbf{n}, t) = \sum_{\mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}'} [b_{\mathbf{n}'} \Phi(\mathbf{n}', t) - b_{\mathbf{n}} \Phi(\mathbf{n}, t)]. \quad (13)$$

В этом уравнении частоты переходов $W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ хотя и представлены в виде произведения симметричной по индексам величины $a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}'}$ на несимметричную $b_{\mathbf{n}}$, т. е. они допускают энергетическую интерпретацию (2), но симметричная и несимметричная части $W_{\mathbf{n}\mathbf{n}'}$ оказываются зависимыми величинами, что существенно усложняет анализ уравнения вида (13).

2. Нулевое приближение

Уравнение (13) можно привести к известному, описывающему диффузию в решетке со случайными ловушками [1, 11, 12], если заменить в нем случайные величины $a_{\mathbf{n}}$ на средние $\langle a_{\mathbf{n}} \rangle$. Из особенностей задачи с симметричными частотами переходов [1, 9, 10] такое приближение достаточно хорошее только для узких функций распределения величин $a_{\mathbf{n}}$. В нашем случае $a_{\mathbf{n}} = \Gamma_{\mathbf{n}} / (H + \Gamma_{\mathbf{n}})$, поэтому можно ожидать, что флуктуации $a_{\mathbf{n}}$ малы для узких функций распределения $\rho(\Gamma_{\mathbf{n}})$ всегда, а для широких — при малых концентрациях c .

Задача со случайными ловушками имеет точные решения как на малых временах, так и на больших [1], поэтому, учитывая, что $\langle a_{\mathbf{n}} \rangle = 1 - c$, коэффициент диффузии в нулевом приближении есть (при $t \rightarrow \infty$)

$$D = (1 - c)^2 \langle b_{\mathbf{n}}^{-1} \rangle^{-1}. \quad (14)$$

Подставляя явный вид $b_{\mathbf{n}}$ из (11) или (12) в (14), получаем выражения для коэффициентов диффузии собственных атомов

$$D^i(c) = (1 - c)^2 \langle \Gamma_{\mathbf{n}} / (H + \Gamma_{\mathbf{n}})^2 \rangle^{-1} = (1 - c)^2 \partial H / \partial c, \quad (15)$$

для меченых атомов

$$D^i(c) = (1 - c)^2 \langle (H + \Gamma_{\mathbf{n}})^{-1} \rangle^{-1} = (1 - c)^2 H / c. \quad (16)$$

Зависимость $H(c)$ определена соотношением (9). Из (14), (15), (9) легко найти разложения $D^i(c)$ и $D^i(c)$ в любом порядке по c . Относительно зависимости $D^i(c)$, согласно (15), нетрудно доказать достаточно общее утверждение: функция $D^i(c)$ является монотонно возрастающей для любых функций распределения $\rho(\Gamma_{\mathbf{n}})$, за исключением дельта-функции $\rho(\Gamma_{\mathbf{n}}) = \delta(\Gamma_{\mathbf{n}} - \Gamma_0)$, для которой величина $D^i(c)$ является постоянной. При доказательстве используется положительная определенность частот $\Gamma_{\mathbf{n}}$. На основании (15) и (16)

$$D^i(c) / D^i(c) = (c/H) \partial H / \partial c. \quad (17)$$

Соотношения (14), (15), (9) позволяют решить обратную задачу, т. е. по известной зависимости $D^i(c)$ либо $D^i(c)$, например, из эксперимента найти функцию распределения $\rho(\Gamma_{\mathbf{n}})$. Действительно, уравнения (15) либо (16) неявно определяют зависимость $c(H)$. С другой стороны, воспользовавшись соотношением (9), запишем функцию

$$\frac{c(H)}{H} = \int_0^{\infty} d\Gamma \rho(\Gamma) / (H + \Gamma) = \int_0^{\infty} ds \int_0^{\infty} d\Gamma \rho(\Gamma) \exp[-s(\Gamma + H)], \quad (18)$$

которая есть двойное преобразование Лапласа от функции $\rho(\Gamma)$

$$c(H)/H = \mathcal{L}\{\mathcal{L}\{\rho(\Gamma), s\}, H\}. \quad (19)$$

Следовательно, для нахождения функции распределения частот $\rho(\Gamma_{\mathbf{n}})$ достаточно взять двойное обратное преобразование Лапласа от функции $c(H)/H$.

Обратимся снова к уравнению (13). Поскольку это линейное уравнение, свойства его решения всецело определяются функцией Грина $\Phi(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0)$, удовлетворяющей начальному условию $\Phi(\mathbf{n}, 0 | \mathbf{m}, 0) = \delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}}$. Преобразование Лапласа от функции $\Phi(\mathbf{n}, t | \mathbf{m}, 0)$ по переменной t удовлетворяет уравнению

$$s\bar{\Phi}(\mathbf{n}, s | \mathbf{m}, 0) - \delta_{\mathbf{n}\mathbf{m}} = \sum_{\mathbf{n}'} a_{\mathbf{n}} a_{\mathbf{n}'} [b_{\mathbf{n}'} \bar{\Phi}(\mathbf{n}', s | \mathbf{m}, 0) - b_{\mathbf{n}} \bar{\Phi}(\mathbf{n}, s | \mathbf{m}, 0)]. \quad (20)$$

Следуя идеологии приближения «эффективной среды» [1, 9-12], решение уравнения (20), усредненное по всем реализациям случайных величин $a_{\mathbf{n}}$ и $b_{\mathbf{n}}$, сопоставим с функцией $G(\mathbf{n}, s)$, являющейся решением уравнения (20), в котором величины $a_{\mathbf{n}}$ и $b_{\mathbf{n}}$ заменены на эффективные $a(s)$ и $b(s)$. Условия самосогласования для величин $a(s)$ и $b(s)$ найдем следующим образом. В эффективной среде произвольную пару соседних узлов n_1 и n_2 заменим на случайные, т. е. положим

$$\begin{aligned} a_{\mathbf{n}} &= a(s) + (a_1 - a(s)) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_1} + (a_2 - a(s)) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_2}, \\ b_{\mathbf{n}} &= b(s) + (b_1 - b(s)) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_1} + (b_2 - b(s)) \delta_{\mathbf{n}\mathbf{n}_2}, \end{aligned} \quad (21)$$

где a_i, b_i ($i=1, 2$) — случайные величины.

Найдем решение (20), в котором $a_{\mathbf{n}}$ и $b_{\mathbf{n}}$ определяются (21), и потребуем выполнения условия

$$\langle \bar{\Phi}(\mathbf{n}, s | \mathbf{m}, 0) \rangle = G(\mathbf{n}, s). \quad (22)$$

Решение уравнения (20) при условии (21) ищем обычным образом, используя преобразование Фурье функции $\bar{\Phi}(\mathbf{n}, s | \mathbf{m}, 0)$ по переменной \mathbf{n} . Положим для определенности $\bar{\Phi}(\mathbf{n}, s | 0, 0) \equiv F(\mathbf{n}, s)$. Тогда прямое и обратное преобразования Фурье уравнения для $F(\mathbf{n}, s)$ приводят к соотношению

$$\begin{aligned} F(\mathbf{n}, s) &= G(\mathbf{n}, s) + W(s) \left\{ \sum_l [G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_1 - l, s) - G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_1, s)] \times \right. \\ &\times [(A_1 + B_1 + A_1 B_1) F(\mathbf{n}_1, s) - A_1 F(\mathbf{n}_1 + l, s)] + [G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_2, s) - \\ &\left. - G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_1, s)] A_2 (A_1 + B_1 + A_1 B_1) F(\mathbf{n}_1, s) \right\} + W(s) \{1 \rightleftharpoons 2\}, \end{aligned} \quad (23)$$

где $\mathbf{l} = \mathbf{n}' - \mathbf{n} - z$ единичных векторов, соединяющих заданный узел \mathbf{n} с его z ближайшими соседями \mathbf{n}' ; $W(s) = a^2(s) b(s)$; $A_i = (a_i - a(s)) / a(s)$; $B_i = (b_i - b(s)) / b(s)$; $i=1, 2$; величины во вторых фигурных скобках совпадают с соответствующими величинами в первых с заменой индексов $1 \rightleftharpoons 2$.

Соотношения (23) совместно с (20), (21) позволяют написать систему $2z$ линейных алгебраических уравнений относительно величин $F(\mathbf{n}_1 + \mathbf{l}, s)$ и $F(\mathbf{n}_2 + \mathbf{l}, s)$, через которые выражаются все остальные $F(\mathbf{n}, s)$ согласно (23). Решить эту систему уравнений удается сравнительно легко, если расцепить перекрестные по \mathbf{l} суммы в (23), положив

$$\begin{aligned} \sum_l G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_1 - l, s) F(\mathbf{n}_1 + l, s) &= G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_2, s) F(\mathbf{n}_2, s) + \\ &+ \left(\frac{1}{z-1} \sum_{l \neq \mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1} G(\mathbf{n} - \mathbf{n}_1 - l, s) \right) \sum_{l \neq \mathbf{n}_2 - \mathbf{n}_1} F(\mathbf{n}_1 + l, s), \end{aligned} \quad (24)$$

и аналогично с заменой $1 \rightleftharpoons 2$. Очевидно, что соотношение (24) точное в одномерной решетке при $z=2$ и асимптотически точное при $z \rightarrow \infty$, поэтому можно ожидать, что приближение (24) будет достаточно хорошим и при промежуточных значениях z .

Использование (24) позволяет свести систему $2z$ уравнений к системе двух уравнений относительно $F(\mathbf{n}_1, s)$ и $F(\mathbf{n}_2, s)$, которые легко реша-

ются. Затем, подставляя найденные значения $F(\mathbf{n}, s)$ в (22), получаем условия самосогласования при $s \rightarrow 0$ (большие времена)

$$\langle b/b_1 \rangle = 1, \quad (25)$$

$$\left\langle \frac{1}{b_1} \frac{a_2 - a}{(z-2)a + a_2 M(a_1)} \right\rangle = 0, \quad (26)$$

$$M(a_1) = (2a_1 + (z-2)a)/(a_1 + (z-1)a).$$

Усреднение в (25) и (26) производится по случайным величинам a_1, a_2, b_1 . В одномерной решетке ($z=2$) соотношение (26) упрощается

$$\langle a/a_2 \rangle = 1. \quad (27)$$

Коэффициент диффузии в эффективной среде совпадает с эффективной частотой переходов $W(s)$ [1], поэтому из (25) и (26) имеем выражение для стационарного коэффициента диффузии

$$D = a^2 \langle b_1^{-1} \rangle^{-1}. \quad (28)$$

4. Обсуждение результатов

В работе [3] исследовалась диффузия в решетке, часть узлов которой недоступна для диффундирующих частиц. Формально решалось уравнение (13) с $b_n = a_n^{-1}$ и функцией распределения случайных величин a_n вида

$$\rho(a_n) = c^0 \delta(a_n) + (1 - c^0) \delta(a_n - 1). \quad (29)$$

Было показано, что в приближении когерентного потенциала коэффициент диффузии на больших временах имеет вид

$$D^K = 1 - c^0/c_p, \quad (30)$$

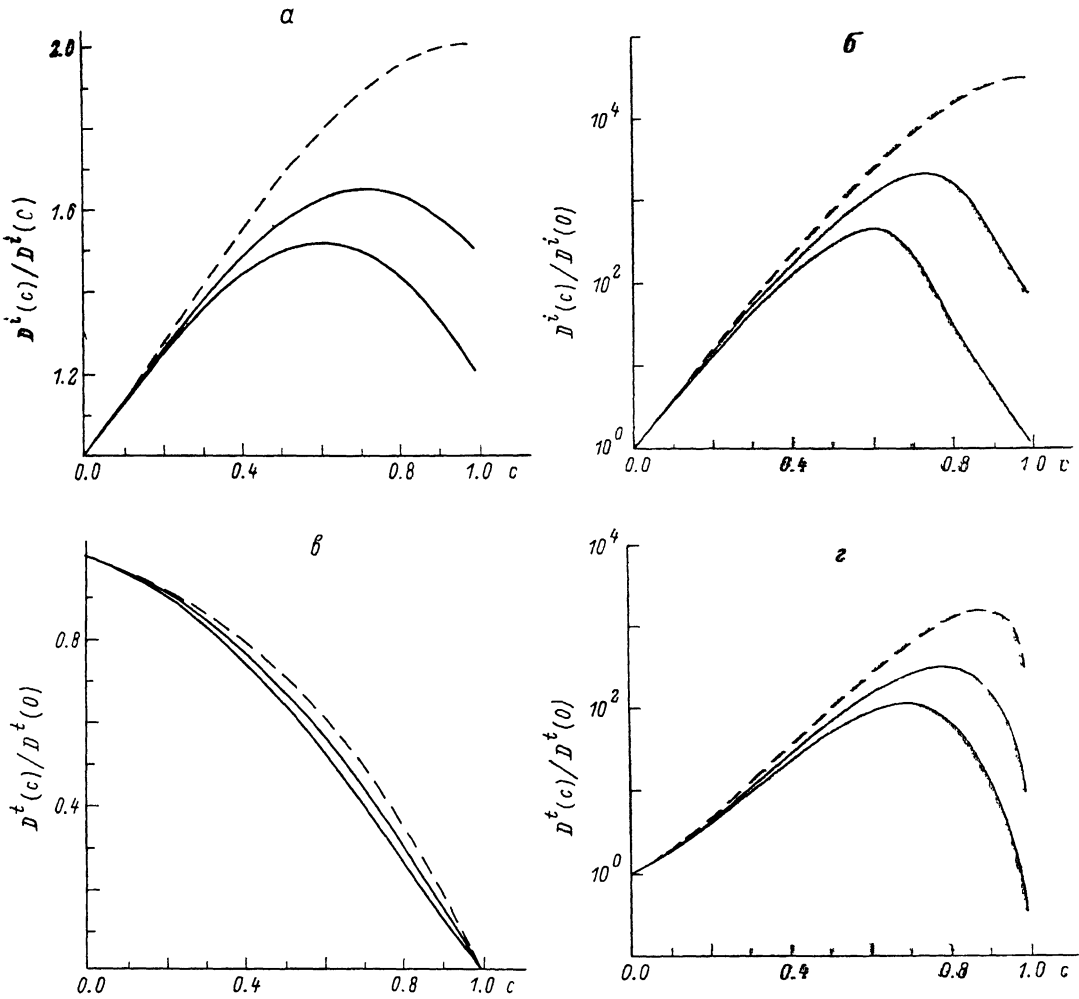
$c_p = (z-2)/z$ — порог протекания в этом приближении.

Для функции распределения (29) легко найти аналитическую зависимость $D(c^0)$ согласно (25)–(28). Интересно, что получающаяся зависимость $D(c^0)$, хотя и имеет довольно громоздкий вид, оказывается настолько близка к (30), что на графике обе кривые можно различить лишь в непосредственной близости от c_p , причем порог протекания совпадает точно. Такая близость результатов является косвенным указанием на то, что использованное в данной работе приближение соответствует приближению работы [8], а небольшие отличия, возможно, объясняются дополнительным приближением (24).

Сравним нулевое приближение (14) с приближением эффективной среды (25)–(28). В качестве примера возьмем частоты Γ_n вида (2), где $E_{nn'} = 0$, E_n — случайные величины, равномерно распределенные на интервале $[-\Delta, \Delta]$. Флуктуации Γ_n задаются параметром $p = \Delta/T$. Из (14) и (25)–(28) следует, что при малых флуктуациях ($p \rightarrow 0$) оба приближения дают одинаковый результат: $D^i(c) = D^i(0)$, $D^t(c) = (1-c) D^t(0)$. На рисунке, a – g представлены зависимости относительного изменения коэффициентов диффузии $D(c)$ от концентрации c при не малых значениях параметра p . Как и следовало ожидать, нулевое приближение почти совпадает с приближением эффективной среды при малых концентрациях ($c \leq 0.1$). Это объясняет хорошее согласие нулевого приближения, равно как и феноменологического подхода [6–8], с имеющимися экспериментальными данными [6–8].

Не только количественные, но и качественные отличия рассмотренных приближений имеют место при больших концентрациях. Особенно примечательным является наличие максимумов на кривых $D^i(c)$ и $D^t(c)$ (см. рисунок, a, b, g), соответствующих приближению эффективной среды. Максимумы оказываются весьма близки к порогу протекания $c_p = (z-2)/z$.

Физические причины такого поведения очевидны. При почти нулевых концентрациях c скорость диффузии в основном определяется узлами с малыми Γ_n . По мере роста c узлы с малыми Γ_n с большой вероятностью занимаются атомами, происходит как бы обрезание функции распределения $\rho(\Gamma_n)$ со стороны малых Γ_n , что приводит к ускорению диффузии. Однако при больших концентрациях связность «быстрых» узлов (с большими Γ_n)



Зависимость относительного изменения коэффициентов диффузии $D(c)/D(0)$ от концентрации c .

$a, б$ — собственные атомы; $в, г$ — меченые атомы, $p=1.5$ ($a, в$), 8 ($б, г$). Штриховые линии — нулевое приближение; сплошные — приближение эффективной среды: $z=6$ (вверху), 4 (внизу).

нарушается и, если доля «закрытых» узлов превышает порог протекания c_p , диффузия на бесконечность только по узлам с большими Γ_n становится невозможной. Следовательно, разрушение связности «быстрых» узлов является причиной замедления диффузии при $c \geq c_p$. Максимум на кривой $D^i(c)$, соответствующей нулевому приближению (штриховая линия на рисунке, $в$), имеет совершенно другую природу. В этом случае уменьшение $D^i(c)$ при $c \rightarrow 1$ обязано тривиальному множителю $\sim(1-c)$, которому пропорционален коэффициент диффузии меченых атомов.

Приближение эффективной среды (25)–(28) по существу учитывает даже тонкие процессы, связанные с явлением протекания. Это дает основание полагать, что приближение (25)–(28) позволяет непротиворечиво описывать диффузию во всей области значений концентрации атомов от $c=0$, когда имеют место случайные блуждания отдельных атомов,

до $c \rightarrow 1$, когда диффузия идет по вакантным узлам решетки. Вакансии имеют концентрацию $c_v = 1 - c$, а коэффициент диффузии вакансий D_v совпадает с D^* , поскольку сумма потоков вакансий и атомов равна нулю. Соотношения (25)–(28) показывают, что привычная для кристаллов связь между коэффициентами диффузии меченых атомов и вакансий $D^* \sim c_v D_v$ нарушается в неупорядоченных структурах. Причиной является различие корреляционных факторов при диффузии меченых атомов и вакансий соответственно [4, 5].

В заключение скажем о решении обратной задачи, т. е. о нахождении функции распределения $\rho(\Gamma_n)$ по известным зависимостям $D^*(c)$ или $D^*(c)$. Было отмечено, что нулевое приближение (15), (16) во многих физически важных случаях оказывается достаточно хорошим, тогда соотношение (19) является решением обратной задачи. В случае, когда нулевого приближения недостаточно, функцию распределения $\rho(\Gamma_n)$ удобно находить методом последовательных приближений: сначала из (15) либо (16), согласно (19), следует найти затравочную функцию $\rho^0(\Gamma_n)$, а затем из соотношений (25)–(28) находить поправки к $\rho^0(\Gamma_n)$.

Авторы благодарны А. С. Бакаю за полезные обсуждения и советы, а также Ю. А. Туркину за проведение численных расчетов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Haus J. W., Kehr K. W. // Phys. Rep. 1987. V. 150. N 5/6. P. 263–416.
- [2] Nakazato K., Kitahara K. // Prog. Theor. Phys. 1980. V. 64. N 6. P. 2261–2264.
- [3] Kaski K., Tahir-Kheli R. A., Elliott R. J. // J. Phys. C. Sol. St. Phys. 1982. V. 15. N 2. P. 209–220.
- [4] Tahir-Kheli R. A., Elliott R. J. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 2. P. 844–857.
- [5] Tahir-Kheli R. A. // Phys. Rev. B. 1983. V. 28. N 6. P. 3049–3056.
- [6] Kirchheim R. // Acta Met. 1982. V. 30. N 6. P. 1069–1078.
- [7] Kirchheim R., Stolz U. // J. Non-Cryst. Sol. 1985. V. 70. N 3. P. 323–341.
- [8] Libowitz G. G., Maeland A. J. // J. Less-Comm. Met. 1984. V. 101. P. 131–143.
- [9] Брыксин В. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 7. С. 2048–2056.
- [10] Odagaki T., Lax M. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 9. P. 5284–5286.
- [11] Овчинников А. А., Пронин К. А. // ЖЭТФ. 1985. Т. 88. № 3. С. 921–936.
- [12] Haus J. W., Kehr K. W. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 10. P. 5639–5642.
- [13] Odagaki T., Lax M. // Phys. Rev. B. 1987. V. 36. N 7. P. 3831–3838.
- [14] Odagaki T. // J. Phys.: Cond. Mat. 1989. V. 1. P. 1013–1016.
- [15] Бакай А. С. Поликластерные аморфные тела. М., 1987. 194 с.

Харьковский физико-технический институт
АН УССР

Поступило в Редакцию
9 августа 1990 г.