

Кооперативный механизм диффузии в металлическом стекле

Л. Н. Давыдов

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Украина, 310108, г. Харьков-108, ул. Академическая, 1*

Статья поступила в редакцию 27 мая 1997 г., после переработки 3 июля 1997 г.

Получены общие соотношения для коэффициентов диффузии при кооперативном механизме диффузии в рамках предложенной модели стекол типа металл–металлоид. Термодинамика комплексов Бернала–Полка строится, исходя из гамильтониана Изинга–Накано и теории замороженных флуктуаций. Исследована температурная зависимость коэффициента диффузии в случаях большой и малой дисперсий парных межатомных корреляций.

Одержано загальні співвідношення для коефіцієнтів дифузії при кооперативному механізмі дифузії в рамках запропонованої моделі металевого скла типу метал–металоїд. Термодинаміка комплексів Бернала–Полка будується, виходячи з гамільтоніана Ізінга–Накано і теорії заморожених флуктуацій. Досліджено температурну залежність коефіцієнта дифузії у випадках великої і малої дисперсії парних міжатомних кореляцій.

PACS: 66.30.Fq, 61.43.Fs

Диффузия в замороженных метастабильных металлах — металлических стеклах (МС) — изучалась во многих работах (см., например, [1–3]). Пока нет оснований утверждать, что существуют единые представления о механизмах диффузии в МС. Разрабатываются как индивидуальные механизмы диффузии, например псевдовакансионный [4–6], так и кооперативные [7,8], когда в индивидуальном акте перестройки решетки участвуют сразу несколько соседних атомов. Возможность кооперативного механизма диффузии в МС подтверждается анализом экспериментальных данных [3]. Не исключено, однако, что механизмы диффузии различны в различных МС. Неопределенность в этом вопросе связана прежде всего с отсутствием четких представлений о структуре МС, в частности о точечных дефектах в них.

В настоящей работе предлагается модельное описание МС типа металл–металлоид, в основе которого лежит гамильтониан, включающий как обусловленную всеми атомами МС (атомами металла и металлоида) одночастичную энергию атомов металла, так и корреляцию между последними. Роль металлоида формально при этом сводится к переопределению параметров

гамильтониана по сравнению с чистым металлом; физически, разумеется, такое переопределение очень существенно, о чем свидетельствует роль металлоида как аморфизатора для стеклования и устойчивости МС. На основе этого описания находится коэффициент кооперативной диффузии.

Формулировка модели

Будем рассматривать каждый атом металла в соответствующей пространственной ячейке (координационном многограннике); что касается атомов металлоида, то они, как известно [9], занимают положение в пустотах многогранников Бернала (аналог междоузельного положения в кристалле). В отсутствие металлоида-аморфизатора рельеф потенциала определяется металлическими связями и потому является плавным, нерезким. (О подобном характере рельефа, образованного металлическими связями, свидетельствуют, в частности, такие известные факты [10], как очень слабая температурная зависимость коэффициентов диффузии и вязкости в жидких металлах.) На этот рельеф накладываются сравнительно резкие

дополнительные ямы, обусловленные ковалентными связями металл-металлоид.

Отвлекаясь от более детальной формы потенциала, припишем атомам металла с одночастичной энергией больше (меньше) некоторой критической изинговский спин $\sigma = +1$ ($\sigma = -1$). Пусть доля фазового объема, отвечающая $\sigma = +1$, равна p ; введем параметр

$$\Lambda = \frac{p}{1-p} \equiv \exp(-2L). \quad (1)$$

Будем считать, что атомы с $\sigma = +1$ не могут участвовать в перестройке решетки (закрепленные атомы), а атомы с $\sigma = -1$ могут участвовать в таких перестройках (возбужденные атомы).

Введя парное межатомное взаимодействие и отбрасывая в энергии несущественное постоянное слагаемое, представим гамильтониан системы в форме

$$H = -\frac{1}{2z} \sum_{i,j} J_{ij} \sigma_i \sigma_j - w \sum_i \sigma_i, \quad (2)$$

где z — координационное число и $w > 0$ (суммирование по j проводится по ближайшим соседям i -го атома).

С точки зрения распределения Гиббса и, следовательно, всех термодинамических соотношений, гамильтониан (2) с дополнительным условием (1) эквивалентен зависящему от температуры эффективному гамильтониану

$$\tilde{H} = H + LT \sum_i \sigma_i. \quad (3)$$

Гамильтониан (3) имеет вид известного гамильтониана Изинга-Накано, подробно проанализированного для не меняющегося от ячейки к ячейке «обменного интеграла» J_{ij} [11,12]. В интересующем нас случае МС должна иметь место дисперсия J_{ij} . Будем считать ее гауссовой:

$$P(J_{ij}) \sim \exp\left(-\frac{(J_{ij} - J_0)^2}{2V^2}\right), \quad (4)$$

где $V = \langle (J_{ij} - J_0)^2 \rangle^{1/2}$. Что же касается одночастичных параметров w и Λ , то для простоты их дисперсией будем пренебрегать.

Гамильтониан (3) с дополнительным условием замороженности (нетермодинамического характера) флуктуаций (4) лежит в основе теории спинового стекла [13]. Единственным

отличием оказывается возникновение зависящего от температуры «эффективного магнитного поля»

$$h = w - LT. \quad (5)$$

Из-за отсутствия последовательной теории спинового стекла мы оставляем в стороне вопрос, в частности, о том, какого типа состоянию отвечает МС (метастабильной конфигурации или одной из энергетически эквивалентных конфигураций, не отделенных друг от друга потенциальным барьером) (см. в этой связи [14,15]). Воспользуемся известными результатами теории спинового стекла. А именно, введем аналог намагниченности $\sigma(T) \equiv \langle \sigma \rangle$, косые скобки означают усреднение. (Напомним, что в рассматриваемом случае замороженных флуктуаций по ним усредняется не статистическая сумма, а свободная энергия, т.е. логарифм статистической суммы; величины $\sigma(T)$ находятся затем дифференцированием усредненной свободной энергии по w .) При $\sigma(T) = +1$ ($\sigma(T) = -1$) все атомы металла являются (не являются) закрепленными; поэтому параметр $\sigma(T)$ будем называть параметром закрепления.

Имеем

$$\sigma(T) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \text{th} \frac{\Theta}{T}, \quad (6)$$

$$\Theta = Vq^{1/2}t + J_0 \sigma + w - LT, \quad (7)$$

где $q \equiv q(T)$ — параметр памяти, определяющийся уравнением

$$q(T) = (2\pi)^{-1/2} \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) \text{th}^2 \frac{\Theta}{T}. \quad (8)$$

Из теории спинового стекла известно, что решения уравнений (6)–(8) имеют различный характер в зависимости от того, выполняется или не выполняется неравенство $J_0 > V$. Если это неравенство выполняется, то мы имеем решения ферромагнитного типа; если при этом $w/L < J_0$, то при $T = w/L$ происходит фазовый переход 1-го рода. Нас будет интересовать случай $J_0 < V$, когда реализуются решения типа спинового стекла. Чтобы максимально упростить формулы, будем считать $V \gg J_0$.

Соотношения (6), (8) значительно упрощаются в двух частных случаях, только которыми мы в дальнейшем и будем интересоваться: $V \sim w$, $L \gg 1$ (а) и $V \ll w$ (б) (хотя, разумеется,

$V \gg J_0$). В случае (а), как будет видно далее, $T_c \sim \omega L^{-1}$; поэтому интерес представляет лишь область температур $T \ll \omega, V$. Воспользовавшись асимптотикой гиперболического тангенса

$$\text{th } x = \text{sgn} [1 - 2 \exp(-2|x|)], \quad (9)$$

получим

$$\sigma(T) = \text{erf} \frac{\omega - LT}{\sqrt{2}V} - O\left(\frac{T^2}{V^2}\right), \quad (10)$$

$$q(T) = 1 - O\left(\frac{T}{V}\right), \quad (11)$$

где erf — интеграл ошибок,

$$\text{erf } x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x \exp(-t^2) dt, \quad (12)$$

($O(x)$ означает положительную добавку порядка x).

Заметим, что при $LT/V \rightarrow 0$ (что, как мы увидим, отвечает $T/T_c \rightarrow 0$) зависимости $\sigma(T)$ и $q(T)$ приближаются соответственно к значениям $\sigma(0)$ и 1 не по экспоненциальному, а по степенному закону.

В случае (б) соотношения (6), (8) принимают вид

$$\sigma(T) = \text{th} \left(\frac{\omega}{T} - L \right); \quad q(T) = \text{th}^2 \left(\frac{\omega}{T} - L \right). \quad (13)$$

При этом оба параметра σ и q приближаются к единице при $T \rightarrow 0$ по экспоненциальному закону.

Сформулируем в заключение этого раздела основные положения, из которых мы фактически исходим.

1. В конденсированном состоянии движение атома можно приближенно считать финитным, ограниченным определенной ячейкой порядка атомных размеров. Перестройка ячейки или переход атома из ячейки в ячейку происходят за время, значительно превышающее период колебаний в ячейке.

2. В твердом состоянии, а также в жидком при температуре ненамного выше температуры плавления T_m существует иерархия энергий: энергия связи и, следовательно, характерные параметры энергии для ячейки, будучи порядка эВ, велики по сравнению с рассматриваемыми температурами. Поэтому если описывать движение атомов в ячейках гамильтонианом $H(q_1, p_1, \dots, q_N, p_N)$ (q_i, p_i — канонические переменные, N — число атомов), то параметры

этого гамильтониана можно считать не зависящими от температуры.

3. Фазовый объем каждого атома металла можно разбить на две области: состояния, отвечающие закрепленному ($\sigma = +1$) и возбужденному ($\sigma = -1$) атомам. Усреднение по фазовому объему в пределах каждой из этих областей приводит в задаче о вычислении статистической суммы к эквивалентному гамильтониану Изинга—Накано (3).

4. Присутствуют замороженные флуктуации параметров гамильтониана (для определенности — «обменного интеграла» J_{ij} , описывающего корреляцию атомов), характеризующиеся распределением Гаусса с большой дисперсией.

Кооперативный механизм диффузии

Чтобы найти коэффициент диффузии, добавим к перечисленным четырем положениям еще пятое.

5. Возбужденные атомы (атомы с $\sigma_i = -1$) могут относительно свободно перемещаться под воздействием механических напряжений или градиентов концентраций. Подчеркнем, что речь идет не столько о диффузии, сколько о свободе передвижения в смысле реологического течения, например, как это имеет место в жидкости. Тогда МС соответствует концентрация этих атомов $y < y_c$, где y_c — некоторая пороговая концентрация.

В терминах параметра сохранения комплексов для температуры T_c — верхней температурной границы существования МС — получим уравнение

$$\sigma(T_c) = 1 - 2y_c. \quad (14)$$

Разумеется, при нагревании (относительно медленном) МС перейдет в точке T_c в кристаллическое, а не в жидкое состояние, так как успеет произойти перестройка ближнего порядка, после которой кристаллизация становится возможной (например, сегрегация металла и стехиометрического соединения металл—металлоид).

Переходя к диффузии в духе последнего, пятого положения, будем считать, что малая ($\delta a \ll a$, δa — характерное смещение атомов, a — среднее межатомное расстояние) локальная кооперативная перестройка решетки станет возможной, если возбужденными окажутся n соседних атомов металла. Тогда при $n \ll z$ для y_c получим

$$y_c = [v(n)]^{-1/n}, \quad (15)$$

где $\nu(n)$ — число возможных реализаций состояния с n возбужденными соседями (отнесенное к одному узлу решетки). Учитывая, что для большинства узлов в МС $z = 12$ (координационный многогранник — икосаэдр), из простых комбинаторных и геометрических соображений находим

$$\begin{aligned} y_c(3) &= 30^{-1/3} \approx 0,322 ; \\ y_c(4) &= 20^{-1/4} \approx 0,473 ; \\ y_c(5) &= 30^{-1/5} \approx 0,506 . \end{aligned} \quad (16)$$

Поскольку указанная локальная перестройка решетки является элементарным актом диффузии, коэффициент диффузии металла естественно представить в виде

$$D(T) = D_g(T) \left[\frac{1 - \sigma(T)}{2y_c} \right]^n \quad (17)$$

Второй сомножитель в этом соотношении дает вероятность возбуждения атомов (как термического, так и замороженного), требуемого для элементарного диффузионного акта; величина же D_g может быть связана с коэффициентом диффузии D_l в жидком растворе такого же состава, как и МС. Действительно, будем считать, что элементарный акт перестройки решетки одинаков для жидкой и стеклообразной фаз; тогда, учитывая, что в жидкости почти все комплексы диссоциированы ($\sigma(T) \approx -1$), имеем

$$D_g(T) = \frac{z_0}{z_l} D_l(T) , \quad (18)$$

где z_l — полное число диффузионных путей для данного атома и z_0 — число путей, открытых в МС.

Разумеется, при точном анализе нужно учитывать элементарные акты диффузии с участием различного числа n атомов. Такой анализ требует знания функции распределения перестраиваемых групп по числу входящих в них атомов и, возможно, температурной зависимости этого распределения. Сознывая, однако, что участие в перестройке одновременно большого числа атомов маловероятно, мы ограничимся случаем групп из одинакового числа атомов и при оценках будем считать $n = 3$; тогда из геометрических соображений $z_l = 20$. Поскольку в МС может быть открыт только один диффузионный путь (вероятность открытия каждого следующего пути при T не очень близкой

к T_c пропорциональна $[1 - \lambda(T)]/2$ и, следовательно, мала), получим

$$D(T) = z_l^{-1} D_l(T) \left[\frac{1 - \sigma(T)}{2y_c} \right]^n \quad (19)$$

Остановимся на виде функции $D_l(T)$. Если бы мы имели дело с простой жидкостью (сжиженным инертным газом или расплавом непереходного металла), то диффузия была бы безактивационным процессом и функция $D_l(T)$ зависела бы от температуры по квадратичному закону Свалина [16]. В рассматриваемой ситуации благодаря ковалентным связям функция $D_l(T)$ должна зависеть от температуры по закону Аррениуса, поэтому

$$D(T) \approx z_l^{-1} D_0 \exp\left(-\frac{E_l}{T}\right) \left[\frac{1 - \sigma(T)}{2y_c} \right]^n , \quad (20)$$

где D_0 и E_l — такие же предэкспоненциальный фактор и энергия активации диффузии, как и в композиционно совпадающем с МС расплаве.

Случай малой дисперсии

Рассмотрим сначала случай малой дисперсии параметра J_{ij} , $V \ll \omega$ (разумеется, $J_0 \ll V$). Подставляя (13) в (20), получаем температурную зависимость коэффициента диффузии в МС

$$D(T) = z_l^{-1} y_c^{-n} D_0 \left[N_F \left(\frac{2\omega}{T} - 2L \right) \right]^n \exp\left(\frac{-E_l}{T}\right) , \quad (21)$$

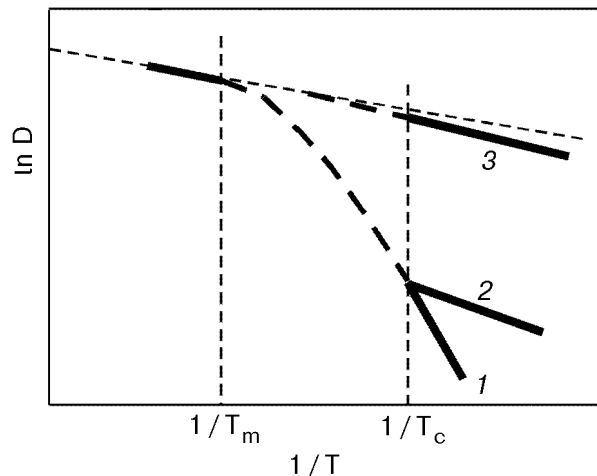


Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии от обратной температуры в идеальном (1) и недостаточно отоженном (2) образцах и в случае большой дисперсии парных корреляций (3) (область неустойчивости показана штриховой линией; T_m — температура плавления).

где $N_F(x) = (e^x + 1)^{-1}$ — функция распределения Ферми. Видно, что при низких температурах ($T \ll \omega(L - 1/2)^{-1}$, если $L > 0$, и $T \ll 2\omega$, если $L < 0$) коэффициент диффузии подчиняется закону Аррениуса с энергией активации

$$E_0 = 2n\omega + E_l = 2n(L + \text{Arth } \sigma_c)T_c + E_l \quad (22)$$

и предэкспоненциальным множителем

$$D_A = z_l^{-1} y_c^{-n} D_0 \exp 2nL. \quad (23)$$

Схематически полученная зависимость D от T представлена кривой 1 на рис. 1.

Вообще говоря, описывая диффузию на макроскопические расстояния, необходимо учитывать корреляционный фактор. По порядку величины равный единице, он существенно зависит от механизма диффузии. Можно думать, что чем больше атомов участвует в кооперативном акте диффузии, тем меньше вероятность шага, в точности обратного данному, и тем ближе к единице будет корреляционный фактор. Мы будем полагать его равным единице.

Заметим, что предэкспоненциальные факторы D_0 для различных жидких металлов [17] мало различаются, составляя по порядку величины $\sim (3-30) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Далее, если энергия активации диффузии в жидкой фазе относительно невелика, $E_l \ll 2n\omega$, то, согласно (22), энергия активации диффузии в различных МС будет пропорциональна соответствующей T_c . Поэтому коэффициенты диффузии в различных МС как функции приведенной температуры T/T_c могут зачастую почти совпадать; по-видимому, такой приближенный закон подобия наблюдался экспериментально в [18].

К сожалению, в настоящее время, несмотря на обилие в литературе данных по диффузии в МС [1-3,18], точное сравнение полученных соотношений с экспериментальными результатами едва ли возможно. Это связано с двумя обстоятельствами: в литературе отсутствуют данные о температурной зависимости коэффициентов диффузии в совпадающих по составу расплавах и МС и значительная часть имеющихся данных по диффузии в МС относится к далеким от идеальных, недостаточно отожженным образцам. Между тем в дефектных МС коэффициенты диффузии могут быть значительно больше, чем в идеальных (см. в этой связи эксперименты [19]), как следствие диффузии по протяженным дефектам — участкам с ослабленными межатомными связями типа плоскостей или каналов, образованных атомами с $z < 12$.

Сделаем тем не менее несколько качественных выводов.

1. Энергия активации диффузии (определяемая как угол наклона кривой $\ln D$ к оси $1/T$) в идеальном МС больше, чем в соответствующем расплаве (рис. 1, кривая 1).

2. Если считать, что в идеальном МС (как это наблюдается, согласно [19], для Au в $\text{Pd}_{77,5}\text{Cu}_6\text{Si}_{16,5}$ при $T \approx T_g$; T_g — температура стеклования) $D_A \sim 10^{19} \text{ м}^2/\text{с}$, то подставляя в качестве D_0 характерное значение предэкспоненты для жидкостей [17] $D_0 \sim (3-30) \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, имеем $L \sim 10$.

3. В недостаточно отожженных МС зависимость $\ln D$ от $1/T$ имеет вид, показанный кривой 2. Увеличение крутизны кривой при приближении к T_c со стороны меньших значений T связано с частичным отжигом дефектов и приближением в результате этого образцов к идеальному МС. При этом эффективный предэкспоненциальный множитель D'_A становится меньше величины D_A .

Подчеркнем в этой связи, что желательно провести измерение коэффициента диффузии как в идеально отожженных образцах МС, так и в совпадающих по составу расплавах.

В настоящей работе выяснялась принципиальная возможность описания кооперативной диффузии в рамках предложенного подхода и его внутренняя непротиворечивость. Как видно из сравнения с экспериментом, значения параметра L находятся в разумных пределах.

Мы ограничились диффузией атомов металла в сплаве и не рассматривали диффузию примеси. Как следует из анализа экспериментов по диффузии в отожженных сплавах металл-металлоид [3], коэффициенты диффузии сильно, хотя и неоднозначно, зависят от типа диффунданта. При этом между энергией активации и логарифмом предэкспоненциального фактора имеется линейная корреляция. В рамках предлагаемой модели эту корреляцию можно, по-видимому, объяснить наличием как в энергии активации (22), так и в предэкспоненциальном множителе (23) произведения nL . Разумеется, это произведение будет различным для различных атомов диффунданта.

Случай большой дисперсии

Рассмотрим теперь случай большой дисперсии величины J_{ij} , $V \sim \omega$ и $V \gg T_c$.

Подставив (10) в (20), представим коэффициент диффузии в виде

$$D(T) = D_A(T) \exp\left(-\frac{E_l}{T}\right), \quad (24)$$

$$D_A(T) = D_0 \left[\Phi\left(\frac{w - LT}{V}\right) \right]^n, \quad (25)$$

где

$$\Phi(x) = (2\pi)^{1/2} \int_x^{\infty} \exp\left(-\frac{t^2}{2}\right) dt. \quad (26)$$

Обратим внимание на то, что выражение в квадратных скобках в (25) не имеет при $T \rightarrow 0$ экспоненциальной асимптотики (и стремится к конечному пределу $\Phi(w/V)$); поэтому формулы (24)–(26) соответствуют закону Аррениуса с такой же энергией активации E_l , как и в жидком расплаве, и медленно убывающим при охлаждении предэкспоненциальным фактором $D_A(T)$ (см. рис. 1, кривая 3).

1. В. Cantor, *Diffusion in amorphous alloys*, in: *Rapidly quenched metals*, S. Steeb and H. Warlimont (eds.), *Proc. 5 Int. Conf. on Rapidly Quenched Metals*, Würzburg, FRG, Sept. 3–7, 1984, N.-H. Publ. Co. Amsterdam, Vol. 1, p. 595–602 (1985).
2. Б. С. Бокштейн, И. В. Карпов, Л. М. Клингер, *Известия Вузов. Сер.: Черная металлургия* **11**, 87 (1985).
3. S. K. Sharma, M.-P. Macht, and V. Naundorf, *J. Non-Cryst. Solids* **156–158**, pt. 1, 437 (1993).
4. Д. К. Белашенко, *ФММ* **53**, 1076 (1982).
5. Д. К. Белашенко, Фам Кхак Хунг, *ФММ* **57**, 1050 (1984).
6. L. N. Davydov and Z. A. Spolnik, *Phys. Status Solidi* **B191**, 57 (1995).

7. D. Gupta, K. N. Tu, and K. W. Asai, *Phys. Rev. Lett.* **35** 796 (1975).
8. Б. С. Бокштейн, Л. М. Клингер, И. М. Разумовский, Е. Н. Уварова, *ФММ* **51**, 561 (1981).
9. D. E. Polk, *Acta Met.* **20**, 485 (1972).
10. П. Грей, в кн.: *Физика простых жидкостей. Статистическая теория*, Г. Темперли, Дж. Роулисон, Дж. Рашбрук (ред.), Мир, Москва, (1971), с. 136.
11. H. Nakano, *Progr. Theor. Phys.* **50**, 1510 (1973).
12. K. Honda and Y. Kato, *Phys. Lett.* **44A**, 497 (1973).
13. S. F. Edwards and P. W. Anderson, *J. Phys. F, Metal Phys.* **5**, 965 (1975).
14. K. H. Fisher, *Phys. Status Solidi* **B130**, 13 (1985).
15. D. Chowdhury and A. Mookerjee, *Phys. Rept.* **114**, 1 (1984).
16. R. A. Swalin, *Acta Met.* **7**, 736 (1959).
17. П. П. Арсентьев, Л. А. Колецов, *Металлические расплавы и их свойства*, Металлургия, Москва (1976).
18. В. Cantor and R. W. Cahn, in: *Amorphous metallic alloys*, Luborsky P. E. (ed.), Butterworths, London e.a. (1983), p. 487.
19. H. S. Chen, L. C. Kimerling, J. M. Poate, and W. L. Brown, *Appl. Phys. Lett.* **32**, 461 (1978).

Cooperative mechanism of diffusion in metal glass

L. N. Davydov

General relations for diffusion coefficients in case of cooperative diffusion are obtained on the basis of the proposed model of metal-metalloid glass. In the model the thermodynamics of the Bernal–Polk complexes is developed using the Ising–Nakano Hamiltonian and the theory of frozen-in fluctuations. The temperature dependence of diffusivity is analyzed both in the cases of large and small dispersion of pair interatomic correlations.