

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Механизмы диффузии в неупорядоченных системах (компьютерное моделирование)

Д.К. Белашенко

Обобщены результаты исследований диффузии в аморфных металлах и некоторых неметаллических аморфных телах, полученные методами компьютерного моделирования. Рассмотрены методы построения и анализа неупорядоченных систем, а также методы моделирования диффузионных процессов в этих системах. Выявлены особенности диффузии в неупорядоченных системах. Проанализированы возможные механизмы диффузии в аморфных металлах.

PACS numbers: 61.43.-j, 61.43.Er, 66.30.-h

Содержание

1. Введение (361).
 2. Методы построения компьютерных моделей неупорядоченных систем (362).
 3. Кооперативный механизм диффузии. Прямое моделирование диффузии в жидких и аморфных фазах методом молекулярной динамики (364).
 4. Активационные механизмы диффузии (366).
 - 4.1. Распределение энергий основных и переходных состояний. Среднее время между прыжками диффундирующей частицы. Фактор корреляции. Расчет коэффициента самодиффузии.
 - 4.2. Моделирование процесса активированной самодиффузии.
 5. Диффузия по междоузлиям аморфной системы (374).
 - 5.1. Однокомпонентные модельные системы.
 - 5.2. Диффузия водорода в аморфных сплавах.
 - 5.3. Диффузия углерода по междоузлиям аморфного железа.
 6. Локальные неоднородности аморфной структуры и проблема "дефектов". Вакансии ("поры") в аморфных системах. Вакансионный механизм диффузии в аморфных металлах (377).
 7. Моделирование диффузии в рыхлых системах (380).
 8. Заключение (381).
- Список литературы (382).

1. Введение

Современные представления о механизме диффузии в простых жидкостях сформировались в 60-е годы, причем, в основном, в результате применения методов компьютерного моделирования — молекулярной дина-

мики и Монте-Карло. Для аморфных систем ситуация оказалась сложнее. Сравнительно недавно были неясны даже возможные механизмы диффузионных процессов в аморфных системах. Дискуссионным было само понятие вакансии (или квазивакансии) в аморфной фазе. Однако за последнее время понимание природы и механизмов диффузионных процессов в неупорядоченных системах существенно улучшилось, причем также в значительной степени благодаря широкому применению методов компьютерного моделирования. Исследуя атомные модели, можно получить гораздо более полную информацию о поведении системы на атомном уровне, чем этого можно достичь в реальном эксперименте.

Диффузионная подвижность в реальных аморфных системах (стеклах) обычно очень мала, поскольку эти системы теряют устойчивость и кристаллизуются уже при умеренных температурах. По аналогии с диффузией в кристаллических материалах можно предположить существование активационных механизмов диффузии в стеклах. Например, для водорода, растворенного в аморфном сплаве, может реализоваться активационный механизм диффузии по междоузлиям аморфной матрицы. Для более крупных атомов такой механизм менее вероятен и следует рассмотреть иные, для которых также характерен прыжковый способ перемещения частиц, связанный с преодолением активационных барьеров.

С другой стороны, поскольку аморфную фазу можно получить путем охлаждения жидкости, то естественно принять во внимание механизмы диффузии, характерные для жидкости. В простых жидкостях механизм диффузии является кооперативным ("дрейфовым"), поскольку он реализуется путем одновременных малых смещений большого числа атомов. Следует выяснить, может ли этот механизм давать заметный вклад в диффузию при умеренном или сильном переохлаждении жидкости вплоть до ее превращения в аморфное тело, а также в самих аморфных фазах.

Экспериментальные возможности анализа механизмов диффузии в переохлажденных жидкостях и аморф-

Д.К. Белашенко. Московский государственный институт стали и сплавов (технологический университет),
117936 Москва, Ленинский просп. 4, Российская Федерация
Тел. (095) 230-46-67. Факс (095) 237-80-07
E-mail: dkbel@bel.misa.ac.ru

Статья поступила 25 февраля 1998 г.,
после доработки 15 июня 1998 г.

ных системах очень ограничены. При диффузионных отжигах частицы аморфной системы перемещаются обычно всего на несколько межатомных расстояний, максимум на десятки расстояний (если не считать растворы водорода в аморфных сплавах, где подвижность примеси довольно высока). Поэтому большое внимание уделяется теоретическому анализу диффузионных процессов аналитическими методами или путем компьютерного моделирования.

Измерения характеристик диффузии в аморфных системах затруднены еще и тем, что в процессе диффузионного отжига всегда в той или иной степени происходят процессы структурной релаксации, приводящие к "залечиванию дефектов", "выходу свободного объема" и т.д. При диффузии водорода и дейтерия в аморфном сплаве $\text{Co}_{76,7}\text{Fe}_2\text{Nb}_{14,3}\text{V}_7$ структурная релаксация в несколько раз изменила величину изотопного эффекта при диффузии [1]. Сам "выход свободного объема" также реализуется при прямом участии диффузионных процессов. Например, в аморфных сплавах кобальта, меди или никеля с цирконием энергии активации диффузии и выхода свободного объема довольно близки [2].

Недавно опубликовано несколько обзоров по диффузии в аморфных сплавах (см., например, [3–7]). Сделать определенные выводы относительно механизмов диффузии в аморфных системах непросто из-за большого разнообразия объектов и значительных расхождений в опытных данных. Все же, согласно [6], можно выделить несколько более или менее четко установленных экспериментальных результатов. Кинетика и механизмы диффузии в аморфных металлических сплавах (АМС) ближе к несовершенным кристаллам, чем к жидкости. Скорость диффузии атомов металлов в АМС больше, а металлоидов меньше, чем в совершенных кристаллах основного металла или твердого раствора на его основе, но она меньше и для атомов металла по сравнению с закристаллизованным сплавом того же состава, что и АМС. Причина заключается в том, что в закристаллизованных сплавах структура очень мелкозерниста и диффузия идет преимущественно по границам раздела, где коэффициенты диффузии больше, чем в АМС. В разных АМС типа металл–металлоид диффузия одного и того же элемента идет с близкими скоростями при одинаковых относительных температурах T/T_g (T_g — температура стеклования).

Предполагается, что малые атомы — В, Si, С — диффундируют по "квазимеждоузлиям", а более крупные — по "квазивакансиям". Коэффициенты диффузии малых атомов значительно больше, чем крупных. Для АМС металл–металл какие-либо простые закономерности, описывающие коэффициенты диффузии различных компонентов, не выявлены.

Для растворов водорода в АМС характерно наличие квазимеждоузлий с различными энергиями связи с атомами Н. Первые порции водорода захватываются более прочно и медленнее диффундируют. Поэтому коэффициент диффузии должен зависеть от концентрации, не подчиняться температурной зависимости типа Аррениуса, а вместо теории случайных блужданий нужно применять теорию протекания.

В упомянутых выше обзорах диффузии в неупорядоченных системах методам компьютерного моделирования было уделено сравнительно мало места. Однако именно эти методы позволяют детально исследовать с

единых позиций возможные механизмы диффузии в неупорядоченных системах различного типа, например в системах с различным типом химической связи. Целью настоящего обзора является анализ и систематизация данных о механизмах диффузии в неупорядоченных системах, полученных с помощью компьютерного моделирования. Приведены краткие сведения о методах построения моделей жидких и аморфных систем, о применяемых при этом потенциалах межчастичного взаимодействия, о различных алгоритмах исследования диффузии в моделях. Проанализированы основные механизмы диффузии в жидкостях и аморфных фазах — кооперативный (дрейфовый) и активационный. На примерах разупорядоченных решеток показана роль распределений энергий основных и переходных состояний в случае активированной диффузии. Рассмотрен механизм диффузии по междоузлиям в аморфных фазах, в частности диффузии водорода и углерода. Дан обзор проблемы дефектов в аморфных телах, в особенности пор (квазивакансий), и обсуждена их роль в диффузионных процессах.

Материал первых шести разделов относится, в основном, к плотным неупорядоченным системам, к которым принадлежат, например, металлические сплавы и простые солевые системы. От них существенно отличаются системы с рыхлыми структурами — ковалентные (типа аморфного кремния) и ионно-ковалентные (типа кремнезема). Имеющиеся компьютерные данные по механизмам диффузии в рыхлых системах рассмотрены в последних разделах обзора.

2. Методы построения компьютерных моделей неупорядоченных систем

Наиболее часто применяются сейчас для построения моделей методы статической релаксации, молекулярной динамики, Монте-Карло, а также группа методов, использующих дифракционные данные о структуре системы. При построении модели методом статической релаксации (при абсолютном нуле температуры), молекулярной динамики или Монте-Карло (при ненулевых температурах) необходимо задать потенциалы межчастичного взаимодействия. Последняя упомянутая группа методов использует только данные о плотности системы и найденные в дифракционном эксперименте парные корреляционные функции.

В классическом (не квантовом) варианте метода Монте-Карло частицы модели поочередно смещаются (виртуально) в случайном направлении на небольшой шаг, рассчитывается изменение потенциальной энергии системы ΔU и проводится розыгрыш события путем сравнения величины $w = \exp(-\Delta U/kT)$ и случайного числа A : $0 < A < 1$ [8, 9]. Если $\Delta U < 0$ или $A < w$, то смещение фиксируется, в противном же случае отвергается. Проводя длинную серию смещений частиц, получаем достаточно большой набор (обычно миллионы) реализаций системы, подчиняющийся статистике Гиббса, на котором можно рассчитать ее структурные характеристики, а также любое термодинамическое свойство системы, в том числе энергию, давление, энтропию и т.д. Согласие с опытными данными является подтверждением адекватности выбранных межчастичных потенциалов. В этом методе время явно не фигурирует, так что нельзя непосредственно рассчитать

кинетические характеристики системы, в частности коэффициенты диффузии.

Для увеличения размеров системы обычно применяются периодические граничные условия. При этом частицы помещаются в основной куб, который транслируется по трем осям координат вместе с содержащимися в нем частицами, образуя простую кубическую сверхрешетку. Частицы могут взаимодействовать со своими соседями, расположенными как в основном кубе, так и в соседних кубах.

В методах статической релаксации и молекулярной динамики рассчитываются траектории движения частиц под действием приложенных к ним сил. В случае статической релаксации система находится при абсолютном нуле, кинетическая энергия отсутствует и частицы смещаются в направлении равнодействующей силы. Длина (шаг) смещения может регулироваться по-разному. В методе непрерывной статической релаксации [10] шаг для всех частиц одинаков, но в процессе релаксации постепенно уменьшается до величины порядка амплитуды нулевых колебаний. В алгоритме Хаймендала шаг смещения пропорционален величине равнодействующей силы. В последнем случае велика вероятность попадания системы в локальные минимумы энергии, в которых система "застревает". Алгоритм непрерывной статической релаксации в значительной степени свободен от этого недостатка и особенно пригоден для построения моделей аморфных систем. Однако он обладает тем же недостатком, что и метод Монте-Карло: перемещение частиц происходит не в шкале реального времени.

Метод молекулярной динамики [11–14] позволяет строить траектории частиц в реальном времени, используя уравнения классической динамики. Например, хорошие результаты дает простой алгоритм Верле, в котором координата i -й частицы на следующем $(k+1)$ -м шаге рассчитывается по координатам на данном k -м и предыдущем $(k-1)$ -м шагах:

$$\mathbf{r}_i(k+1) = 2\mathbf{r}_i(k) - \mathbf{r}_i(k-1) + \frac{\mathbf{F}_i(k)(\Delta t)^2}{m}. \quad (1)$$

Здесь \mathbf{r}_i — радиус-вектор частицы, m — ее масса, \mathbf{F}_i — равнодействующая, а Δt — величина шага по времени. Скорость в расчете траектории не участвует. Коэффициент самодиффузии можно рассчитать по величине среднего квадрата смещения частиц модели за большое число шагов. Ряд других алгоритмов расчета траекторий рассмотрен в [14].

Ключевым моментом в данном методе является расчет сил. При моделировании простых жидкостей (типа аргона), металлических одно- и многокомпонентных систем обычно используют короткодействующие парные межчастичные потенциалы (например, Леннард-Джонса, Морзе), содержащие подгоночные параметры. При этом потенциал обрывают на некотором сравнительно небольшом расстоянии, чтобы уменьшить время вычислений. В случае ионных систем с дальнедействующим кулоновским взаимодействием обрывать потенциал нельзя и при расчете сил приходится применять процедуру Эвальда, которая учитывает взаимодействие частиц в сверхрешетке, образованной основным кубом и его образами [13]. Затраты времени при таких расчетах существенно возрастают.

При моделировании систем с ковалентной связью приходится вводить в дополнение к парному взаимодей-

ствию также трехчастичные потенциалы взаимодействия, которые включают и межчастичные расстояния, и величины валентных углов. В этом случае потенциальную энергию системы можно записать в виде

$$U(r) = \sum_{i<j} u_{ij}(r) + \sum_{i,j,k} \varphi_{ijk}(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k). \quad (2)$$

Здесь функции u_{ij} — это парные вклады в энергию, в принципе похожие, например, на потенциал Леннард-Джонса (как у аргона), а вторая сумма содержит трехчастичные добавки. Угловую зависимость потенциала можно описать, например, включением множителей типа $(\cos \theta - \cos \theta_0)^2$, где θ — фактический валентный угол для тройки атомов, а θ_0 — его равновесное значение (например, $109,5^\circ$ для тетраэдрической конфигурации).

Для описания трехчастичного взаимодействия часто используются потенциалы Аксильрода–Теллера, Китинга и Стиллинджера–Вебера [13, 15]. Потенциал Стиллинджера–Вебера, предложенный первоначально для кремния, записывается следующим образом:

$$\varphi_{ijk} = \lambda \exp[\gamma(r_{12} - a)^{-1} + \gamma(r_{13} - a)^{-1}] \left(\cos \theta + \frac{1}{3} \right)^2. \quad (3)$$

Здесь r_{12} и r_{13} — расстояния от центрального атома (I) до каждого из его соседей (2 и 3) (эти расстояния должны быть меньше a), θ — угол между векторами \mathbf{r}_{12} и \mathbf{r}_{13} , a , λ и γ — подгоночные параметры. Наличие углового множителя приводит к стабилизации валентного тетраэдрического угла $109,5^\circ$, у которого $\cos \theta = -1/3$. Потенциал Стиллинджера–Вебера применялся для моделирования тетраэдрических полупроводников (кремний, германий), а также жидкого и аморфного углерода и фуллерена [16]. Время вычислений для ковалентных моделей гораздо больше, чем для систем с парным взаимодействием.

Тем не менее современные компьютеры позволяют строить довольно большие модели. Так, в работе [17] методом объединения небольших блоков построена модель аморфного кремния, содержащая 110 592 частиц, а в [18] построены ионные модели жидкого и стеклообразного кремнезема (с учетом трехчастичных вкладов в потенциал), содержащие 41 472 частиц. Основной куб такой модели имеет длину ребра около 8,5 нм. Вычисления проводили на параллельном компьютере с 8-ю процессорами. При этом получают сведения не только о ближнем, но и о так называемом среднем порядке. Правильная форма структурного фактора (функции, описывающей интенсивность рассеяния рентгеновских лучей или нейтронов в веществе) достигается при числе частиц модели не менее нескольких тысяч.

В последнее время активно применяется "первопринципное" молекулярно-динамическое моделирование, при котором на каждом шаге для текущего расположения частиц решается уравнение Шрёдингера. Найденная волновая функция позволяет найти силы, действующие на ионы металла. Этот метод предложили Кар и Паринелло [19] для простых металлов. Он применялся также для жидких Li, Na, K, Hg [20], цезия [21], Cu, Ge, V, Te [22], сурьмы [23], небольших кластеров кадмия [24], сплава AuCs [25], жидкого NaCl [26], сплава Ag–Se [27]. Эти расчеты требуют значительного времени работы быстродействующих ЭВМ и выполняются пока для небольших систем, состоящих из нескольких десятков

атомов. Теоретические расчеты дают хорошее согласие с экспериментом по форме парных корреляционных функций.

Отдельную группу составляют методы построения атомных моделей по известным парным корреляционным функциям (ПКФ) (парная корреляционная функция представляет собой вероятность обнаружить пару частиц на заданном расстоянии). Сюда относятся так называемый обратный метод Монте-Карло (ОММК), методы Шоммерса, Реатто, силовой и гибридный алгоритмы, а также способ построения модели жидкого или аморфного сплава с помощью уравнения Борна–Грина–Боголюбова [28–33]. Основная идея здесь — построить модель, чья парная корреляционная функция (или парциальные ПКФ для сплавов) совпадает с полученной для реального объекта. Во всех случаях качество восстановления модели по дифракционным данным можно оценить по стандартному отклонению (невязке) между "целевой" и модельной парными корреляционными функциями, а в случае двухкомпонентных систем — по невязкам трех парциальных парных корреляционных функций (для пар 11, 12 и 22). В лучших случаях удается достичь невязок порядка 0,005, что означает практически полное совпадение; в худшем — невязка составляет 0,1–0,2 или процесс вообще не сходится. При этом методы Реатто и Борна–Грина–Боголюбова позволяют для топологически плотных систем типа жидких и аморфных металлов приближенно восстанавливать и парные межчастичные потенциалы. Для рыхлых систем с низкими координационными числами построение моделей аморфного кремнезема методом ОММК встречается с большими трудностями и возможно лишь при удачном выборе исходного расположения атомов модели [34].

На моделях, построенных методом ОММК и эквивалентными ему, не удается исследовать кинетические свойства, поскольку межчастичные потенциалы неизвестны. Однако в ряде случаев сама структурная информация о модели дает ключ к рассмотрению диффузионных проблем. Например, анализ полостей (пор) в структуре рыхлых систем типа кремнезема или аморфных полупроводников позволяет сделать выводы о наличии легких путей диффузии для частиц небольшого размера.

3. Кооперативный механизм диффузии.

Прямое моделирование диффузии в жидких и аморфных фазах методом молекулярной динамики

Если межчастичный потенциал известен, то расчет коэффициента самодиффузии жидкости методом молекулярной динамики представляет собой достаточно простую задачу. В процессе молекулярно-динамической релаксации жидкости или аморфной фазы частицы модели на каждом временном шаге (с длиной шага порядка 1 фс) совершают малые смещения, коррелированные со смещениями соседних частиц. При этом реализуется кооперативный механизм диффузии. Средний квадрат смещения частиц $\langle r^2 \rangle$ описывается при этом выражением

$$\langle r^2 \rangle = a(t) + 6Dt \quad (4)$$

(t — текущее время). В начальный период времени обычная ("фиковская") зависимость не выполняется из-

за наличия вклада $a(t)$, ответственного за колебательную компоненту движения. Однако при достаточной длине прогона добавка $a(t)$ перестает изменяться, а зависимость $\langle r^2 \rangle$ от времени может выйти на асимптотическую прямую, наклон которой позволяет рассчитать коэффициент самодиффузии D .

Для моделей простых жидкостей, где коэффициенты самодиффузии имеют порядок 10^{-5} см² с⁻¹, обычно достаточно длины прогона в несколько сотен шагов, чтобы получить хорошие результаты. Для моделей вязких жидкостей (типа оксидных систем — SiO₂, B₂O₃, CaO–SiO₂ и т.п.), где коэффициенты самодиффузии вблизи от температуры плавления (T_m) имеют порядок 10^{-6} см² с⁻¹, длину прогонов приходится увеличивать до десятков тысяч шагов, поскольку иначе не наступает выход зависимости величины $\langle r^2 \rangle$ от времени на асимптотическую прямую. Если же коэффициент самодиффузии имеет порядок 10^{-7} см² с⁻¹ и меньше, то его практически невозможно определить методом молекулярной динамики (МД) при типичных скоростях работы обычного компьютера.

Метод молекулярной динамики позволяет легко исследовать влияние на коэффициенты диффузии таких факторов, как температура, давление, масса частиц (изотопный эффект). В простейшем случае жесткосферной жидкости подвижность частиц определяется величиной безразмерного параметра $D(m/kT)^{1/2}/\sigma$ (m — масса частицы, σ — ее диаметр, T — температура, k — постоянная Больцмана). При постоянной температуре этот параметр, рассчитанный методом молекулярной динамики, примерно линейно убывает с уменьшением объема, так что коэффициент самодиффузии не поддается измерению уже при $V/V_0 < 1,45$, где V_0 — объем соответствующего плотноупакованного кристалла при $T = 0$ [35]. При максимально возможном коэффициенте упаковки неупорядоченной модели жестких сфер $\eta = 0,6366$ (когда $V/V_0 \cong 1,162$) эстраполированная подвижность частиц (шариков) полностью исчезает. Аналогично ведет себя диффузионная подвижность в жидкости с потенциалом Леннарда-Джонса [36]. Здесь коэффициент самодиффузии убывает практически до нуля (т.е. становится меньше 10^{-6} см² с⁻¹) при $V/V_0 \cong 1,03$ в случае изотермического сжатия и при $V/V_0 \cong 1,12$ в случае охлаждения при нулевом давлении.

В случае моделей плотных некристаллических систем с короткодействующими парными потенциалами (аргон, металлы) рост давления приводит обычно к убыванию коэффициента самодиффузии. Однако могут быть и другие ситуации. В случае парного потенциала Гаусса $u(r) = u_0 \exp(-br^2)$ Стиллинджер и Вебер обнаружили аномальный рост коэффициента самодиффузии при сжатии. Этот эффект связан с тем, что силовая функция $-du(r)/dr$ с уменьшением расстояния проходит через максимум и затем убывает. Другой пример аномального поведения — это рыхлые системы типа кремнезема, где при сжатии меняется структура, возрастают координационные числа и меньшую роль начинают играть трехчастичные вклады в потенциал. Так, при молекулярно-динамическом моделировании кремнезема в ионном варианте при 4000 К рост давления до 12 ГПа приводил к увеличению коэффициентов самодиффузии ионов в несколько раз, а при дальнейшем увеличении давления до 36 ГПа они медленно убывали [37]. Повышение ионной подвижности в молекулярно-

динамических моделях жидкого кремнезема под давлением исследовано также в [38].

Если описывать температурную зависимость коэффициента D простых жидкостей уравнением Аррениуса $D = D_0 \exp(-E/kT)$ (E — эффективная энергия активации), то оказывается, что величина E экспоненциально возрастает при охлаждении [36]. Отклонения становятся особенно заметны в области низких коэффициентов D . Причина заключается в том, что в действительности механизм диффузии в простых жидкостях безактивационный. Приближенная теоретическая оценка температурной зависимости при таком механизме дает соотношение $D = aT^2$ [39]. Оно хорошо описывает, в частности, данные, полученные в условиях микрогравитации на индии, свинце и сурьме [40]. Степенная зависимость $D = 4,2 \times 10^{-11} T^{2,3596} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ получена, в частности, методом молекулярной динамики для жидкого цезия при 323–1923 К [105].

Однако такая зависимость не согласуется с экспериментальными данными для сильно переохлажденных жидкостей и ее нельзя экстраполировать в область низких температур. При температуре стеклования она дает слишком высокие значения D — порядка $10^{-8} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, в то время как экспериментальные данные лежат вблизи 10^{-18} и ниже. Кооперативный механизм диффузии, характерный для жидкостей, при этом вымораживается, а движение частиц принимает характер колебаний вблизи практически неподвижного положения равновесия, определяемого расположением окружающих атомов [36, 41].

К сожалению, это вымораживание не удастся пока наблюдать методом молекулярной динамики, который не позволяет исследовать с помощью имеющихся алгоритмов столь медленные диффузионные процессы. Кроме того, в случае переохлажденной жидкости метод молекулярной динамики часто существенно завышает коэффициенты самодиффузии. Например, в моделях систем с потенциалом Леннард-Джонса заметная величина коэффициента самодиффузии (свыше $10^{-7} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) получается при температурах даже вблизи $0,1T_m$ (T_m — температура плавления). Для ионных моделей KCl в [42] наблюдали заметную самодиффузию ($D \sim 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) при температурах около $0,4T_m$. Бывают и обратные случаи. В ионных моделях SiO₂ самодиффузию можно было наблюдать в методе МД лишь при температуре вблизи 2500 К [42], т.е. гораздо выше температуры плавления.

Завышение молекулярно-динамических коэффициентов самодиффузии при пониженных температурах по сравнению с фактическими может быть связано с небольшими размерами моделей и с их неравновесностью, обусловленной высокими скоростями компьютерного охлаждения. Другой причиной может быть влияние реальных слабых дальнедействующих сил, которое при расчетах либо игнорируется, либо не может быть адекватно учтено. В [43] предложено даже включать при МД-моделировании процессов затвердевания особые силы, стабилизирующие кристаллическую структуру. Возможно, этот вопрос удастся прояснить в ближайшем будущем, оставаясь в рамках классического метода молекулярной динамики, путем применения новых алгоритмов и достаточно мощных компьютеров, позволяющих исследовать системы размером хотя бы в несколько миллионов частиц.

В условиях, когда реализуется кооперативный механизм диффузии, в модельных экспериментах можно наблюдать эффекты структурной релаксации, связанные с приближением сильно неравновесной системы к более равновесному состоянию. Если исходное состояние аморфной модели получено путем быстрого охлаждения модели жидкости, то в процессе статической релаксации или молекулярно-динамического отжига наблюдается постепенное уменьшение давления при постоянном объеме или уменьшение объема при постоянном давлении (в зависимости от алгоритма моделирования) [10]. В случае сплавов железа уменьшение объема составляет от 0,5 до 1,0 % и близко к наблюдаемым экспериментальным величинам. Однако в однокомпонентных модельных системах времена такой релаксации слишком малы (порядка десятков пикосекунд), чтобы соответствовать процессам в реальных сплавах. В двухкомпонентных модельных аморфных системах коэффициенты диффузии гораздо меньше, но временная шкала "кооперативной" релаксации все равно слишком далека от фактической.

Для описания кооперативного механизма диффузии в переохлажденных жидкостях предлагались различные физические модели и аналитические методы (см., например, [44, 45]). В частности, было предложено ввести деление атомов на твердоподобные, которые не могут перемещаться, и жидкоподобные, участвующие в диффузионном движении [46]. Принадлежность частицы к тому или иному классу определяется эффективным объемом ячейки, в которой она находится, и соотношением его с некоторым критическим объемом. Например, в системе с чисто отталкивательным парным потенциалом вида $u(r) = \varepsilon(r_0/r)^{12}$ (r — межатомное расстояние, ε и r_0 — параметры) определяющую роль играет безразмерный параметр $\rho^* = (Nr_0^3/V)(\varepsilon/kT)^{1/4}$, где N — число частиц в объеме V . При увеличении ρ^* некристаллической системы от 1,1 до 1,5 (путем сжатия или охлаждения) доля жидкоподобных частиц уменьшается от 1 до 0, что оказывает соответствующее влияние на диффузию [46]. Такой критерий не является чисто структурным и отражает идею о связи подвижности частиц (и вязкости — в духе Бачинского) со "свободным объемом". Используя статистико-механическую терминологию, жидкоподобные частицы можно называть возбужденными. В [47] расчеты коэффициентов самодиффузии в аморфных металлических сплавах проведены в предположении, что диффузия реализуется в том случае, когда рядом оказывается несколько возбужденных атомов. При этом возможна локальная перестройка структуры, являющаяся элементарным актом диффузии. Такой подход приводит в конечном счете к тому, что при увеличении температуры коэффициент диффузии в аморфном сплаве должен непрерывно перейти в коэффициент диффузии жидкости.

В некристаллических системах кооперативный механизм, в принципе, может сопутствовать прыжковому. После активированного прыжка одной из частиц остальные в процессе релаксации смещаются на небольшие расстояния, что также дает свой вклад в среднее квадратичное смещение частиц. Эта возможность рассмотрена в [48, 49] на примере моделей аморфного железа. Сумма квадратов кооперативных смещений всех атомов модели при непрерывной статической релаксации, сопровождающей прыжок атома из одного узлового положения в

соседнюю вакансию, была немного меньше квадрата длины прыжка частицы. Таким образом, кооперативно "сопровождение" активированных прыжков несущественно увеличивает вклад от чисто прыжкового механизма (примерно в 2 раза). Для других аморфных систем соотношение этих вкладов может быть другим, но вряд ли общая картина будет существенно иной.

Итак, в области устойчивости жидкого состояния метод молекулярной динамики позволяет легко и надежно рассчитывать коэффициенты диффузии, если известны потенциалы межчастичного взаимодействия. Однако существенного прогресса в анализе кооперативного механизма диффузии в области сильного переохлаждения за последние годы добиться не удалось. Весьма вероятно, что эта задача будет решена в ближайшем будущем в результате использования мощных ЭВМ для моделирования диффузии в системах размерами порядка $10^4 - 10^6$ частиц при достаточно больших временах диффузии.

4. Активационные механизмы диффузии

В случае кристалла диффузионные блуждания частицы происходят путем активируемых тепловой энергией переходов ее через потенциальные барьеры из одного устойчивого (седлового) состояния в соседнее. Такой механизм называют прыжковым, а высоту барьера E_{act} называют энергией активации. Она составляет обычно десятки килоджоулей на моль. Прыжки происходят в различных направлениях. Поэтому оказывается, что средний квадрат смещения частицы за n прыжков $\langle(\Delta\delta)^2\rangle$ (в единицах длины одного прыжка) равен n (мы отвлекаемся здесь от корреляционных эффектов, присущих диффузии в кристаллах). Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид $D = D_0 \exp(-E_{act}/kT)$, где k — постоянная Больцмана. Такую зависимость от температуры T называют арренiusовой.

Прямое применение метода молекулярной динамики для изучения прыжкового механизма довольно сложное дело, причем не только для аморфной, но и для кристаллической фазы. Дождаться, например, на небольшой модели реализации активированного прыжка частицы в соседнее основное состояние (в вакантный узел или в междоузлие) пришлось бы чрезвычайно долго, так как вероятность прыжка $\exp(-E_{act}/kT)$ обычно гораздо меньше единицы и, кроме того, термическая активация в небольшой модели крайне маловероятна. Правда, в модели жидкого кремнезема [42] при 6000 К наблюдались редкие спонтанные прыжки ионов кислорода между координационными сферами двух соседних ионов кремния. Тем самым реализовался прыжковый (активационный) механизм самодиффузии в некристаллической системе.

Все же наблюдать прыжковый механизм самодиффузии при температурах аморфного состояния методом МД довольно трудно. Поэтому здесь приходится применять другие методы. Наиболее подходящим оказывается метод Монте-Карло. Для выяснения основных особенностей активированной диффузии в неупорядоченных системах особенно удобно исследовать так называемые неупорядоченные решетки, в которых сохраняется упорядоченное расположение узлов, но свойства частиц в разных узлах различны.

4.1. Распределение энергий основных и переходных состояний. Среднее время между прыжками диффундирующей частицы. Фактор корреляции. Расчет коэффициента самодиффузии

Рассмотрим правильную систему узлов, по которым частица может диффундировать. В простых кристаллических структурах все основные состояния атомов и все переходные состояния могут быть энергетически эквивалентны. Наличие распределений энергий основных и переходных состояний в неупорядоченной системе даже при наличии правильной решетки узлов приводит к двум специфическим эффектам [50, 51]. Первый заключается в том, что частица предпочитает выходить из узла через более низкие барьеры. Поэтому реальная траектория диффундирующей частицы обогащена более низкими барьерами по сравнению с их общим набором во всей системе. Этот эффект понижает среднее время пребывания частицы в узле и повышает коэффициент диффузии. Однако при этом возрастает число возвратных прыжков частицы из нового узла в исходный, поскольку переходное состояние между ними имеет пониженную энергию (в модельных расчетах этот эффект наблюдали, видимо, уже в [52]). Этот "корреляционный" эффект приводит к понижению коэффициента диффузии. В этом случае вместо обычного выражения для среднего квадрата смещения частицы за n прыжков $\langle(\Delta\delta)^2\rangle = n$ следует писать [53]

$$\langle(\Delta\delta)^2\rangle = Fn, \quad (5)$$

где F — фактор корреляции. Наличие этих двух эффектов, специфических для диффузии в неупорядоченной системе, отмечается и в работе [54]. С учетом этих соображений коэффициент самодиффузии можно записать в виде

$$D = \gamma \frac{d^2}{\tau} F, \quad (6)$$

где γ — обычный геометрический множитель, d — средняя длина прыжка, τ — среднее время между прыжками. В случае кристалла $F=1$, а $\tau = \tau_0 \exp(E_{act}/kT)$, где τ_0 — период колебаний атома в узле решетки. Ситуация в неупорядоченных системах будет рассмотрена ниже.

Следует иметь в виду, что встречающиеся в литературе термины "фактор корреляции" или "корреляционный фактор" часто различаются по смыслу, поскольку могут быть связаны с различными физическими причинами [55, 56].

В работе [57] рассмотрен аналитически предельный случай достаточно низких температур и широких распределений высот активационных барьеров, когда время движения частицы вдоль траектории равно просто времени преодоления самого высокого барьера на ее пути. Авторы [57] свели диффузионную задачу к перколяционной и получили, что предэкспоненциальный множитель D_0 должен быть гораздо меньше, чем в кристалле. Кроме того, согласно [57], на малых временах, когда диффузионный пробег невелик (несколько межатомных расстояний), обычный диффузионный закон Фика (4) не должен выполняться. Как будет видно ниже, в численных экспериментах такой режим диффузии реализовать не удастся.

Пусть в неупорядоченной системе энергии основных состояний ε_i и переходных состояний ε_{ij} (между узлами i и j) не одинаковы и описываются соответствующими распределениями. Частица, находящаяся в данном узле, имеет возможность совершить прыжок через любое соседнее переходное состояние.

Определим среднее время оседлой жизни частицы в данном узле. Для прыжка через s -й барьер это время равно в среднем

$$\tau_s = \tau_0 \exp\left(\frac{E_s}{kT}\right), \quad (7)$$

где E_s — высота s -го барьера, а τ_0 — период колебаний атома в узле. Поскольку у атома есть выбор между z направлениями прыжка, то условная вероятность преодолеть именно n -й барьер равна

$$f_n = \frac{\exp(-E_n/kT)}{\sum_{s=1}^z \exp(-E_s/kT)}. \quad (8)$$

Отсюда среднее время нахождения в данном узле равно

$$\tau_{av} = \sum_{n=1}^z \tau_n f_n = \frac{z\tau_0}{\sum_{s=1}^z \exp(-E_s/kT)}. \quad (9)$$

Поскольку высота барьера равна $E_s = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_i$ (i — номер узла, а ij — переходное состояние между соседними i -м и j -м узлами), то выражение (9) можно записать в виде [50]

$$\tau_{avi} = \frac{z\tau_0 \exp(-\varepsilon_i)}{\sum_{j=1}^z \exp(-\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (10)$$

Для каждого узла это время разное. Существенная роль наличия спектра времен жизни в узлах отмечалась неоднократно. При расчете коэффициента диффузии требуется найти среднее время τ_{av} для всей системы узлов. Однако простое усреднение по узлам не годится, так как посещаемость узлов различна. В принципе, это время зависит от размеров области, в которой побывала частица в процессе диффузии. В работе [51] расчет τ_{av} проведен в предположении, что частица длительное время блуждает по узлам системы и многократно посещает каждый узел. Тогда время, которое она проводит в i -м узле, пропорционально фактору Больцмана $\exp(-\varepsilon_i/kT)$. Определенное этим методом "равновесное" среднее время между двумя прыжками равно

$$\tau_{eq} = z\tau_0 \frac{\sum_{i=1}^N \exp(-\varepsilon_i/kT)}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^z \exp(-\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (11)$$

При суммировании здесь каждое переходное состояние учитывается два раза. Формула (11) тем более точна, чем по большему объему проходит диффузия, поскольку на коротких путях диффузии конкретное распределение энергий основных и переходных состояний может отличаться от среднего.

Формулу (11) можно применить для конкретных распределений энергий основных и переходных состояний. Например, для нормальных распределений, обрезанных при значениях отклонений $\pm 2\sigma$, в [51] получено

$$\frac{\tau_{eq}}{\tau^*} = \exp\left[\frac{\sigma_s^2 - \sigma_b^2}{2(kT)^2}\right] \frac{\xi_s}{\xi_b}. \quad (12)$$

Здесь σ_s и σ_b — стандартные отклонения энергий основных и переходных состояний, а τ^* — время жизни в узле в случае упорядоченной системы, когда все энергии основных и переходных состояний равны соответствующим средним значениям для неупорядоченной системы. Будем называть такую систему *дуальной* по отношению к нашей неупорядоченной системе. Величины ξ_s определяются соотношениями

$$\xi_s = \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma_s}{\sqrt{2}kT} + \sqrt{2}\right) - \operatorname{erf}\left(\frac{\sigma_s}{\sqrt{2}kT} - \sqrt{2}\right). \quad (13)$$

Здесь индекс s означает либо s (основное), либо b (переходное). Аналитические выражения для ξ_s получены также для обрезанных равномерного и прямоугольного распределений [51]. Из (13) видно, что рост ширины распределения основных состояний увеличивает среднее время между прыжками, а рост ширины распределения переходных состояний уменьшает его. Аналогичная формула для среднего времени получена в [58]. При близких значениях дисперсий этих двух распределений среднее время может оказаться равным среднему времени в дуальной упорядоченной системе [51, 54].

Перейдем теперь к рассмотрению фактора корреляции. Его оценка была проведена в [50]. Диффундирующая частица предпочитает выходить из узла через самые низкие барьеры. При низких температурах выход будет происходить практически всегда через самый низкий барьер. В [50] введено понятие $1N$ -тупики как узла, из которого частица (вакансия) при N повторных прыжков выходит всегда через один и тот же барьер. Вероятность того, что данный i -й узел является $1N$ -тупиком, равна

$$f_N = \frac{\sum_{s=1}^z \exp(-NE_s/kT)}{\left[\sum_{s=1}^z \exp(-E_s/kT)\right]^N}. \quad (14)$$

Расположенные рядом два тупика называются ловушкой, если частица совершает возвратные прыжки из одного тупика в другой. Фактор корреляции определяет интенсивность захвата диффундирующей частицы ловушками. Он связан непосредственно с вероятностью f_N из уравнения (14). Если вспомнить, что $E_s = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_i$, то из (14) сразу видно, что величина f_N и соответственно фактор корреляции F совершенно не зависят от распределения основных состояний ε_i . Результаты для фактора F получены в [50] с использованием различных приближений. Более точные значения фактора корреляции могут быть найдены прямым моделированием самодиффузии в неупорядоченных системах.

Согласно [50], схема активационной диффузии в неупорядоченной системе выглядит следующим образом. Атом совершает случайные блуждания, преодолевая активационные барьеры различной высоты. Время от времени он встречает ловушку и совершает в ней определенное число прыжков, после чего выходит из ловушки и снова мигрирует от узла к узлу до следующего захвата ловушкой. Для нахождения коэффициента самодиффузии следует определить среднее число прыжков атома на пути от одной ловушки к другой и среднее число прыжков в одной ловушке. Среднее число прыжков частицы между двумя ловушками зависит от f_2 . В [50] получено аналитически следующее выражение для сред-

него числа прыжков частицы между ловушками:

$$v = [1 - (1 - \bar{f}_2^2)^{1-1/z}]^{-1},$$

где z — координационное число. В случае $z = 10$ получаются следующие значения числа прыжков:

\bar{f}_2	0,1	0,3	0,5	0,7	0,8	0,9	1
v	111	12,3	4,4	2,2	1,7	1,3	1

При высоких температурах ($kT \gg E_s$) все барьеры равноценны, $\bar{f}_2 = 1/z = 0,1$ и $v = 111$. При низких температурах вероятности \bar{f}_2 близки к единице и $v \rightarrow 1$. Это означает, что частица встречает ловушку сразу после выхода из предыдущей.

В [50] рассчитано также среднее число прыжков частицы в ловушке. В итоге для фактора корреляции получено выражение

$$F = \left[1 + \frac{1}{v} \left(2,5 + 2 \sum_{N=2}^{\infty} \frac{\bar{f}_N^2}{\bar{f}_2^2} \right) \right]^{-1}, \quad (15)$$

где v — среднее число прыжков частицы между двумя ловушками. Были проведены приближенные аналитические расчеты фактора корреляции для случая треугольного распределения высот барьеров. В результате оказалось, что $\bar{f}_2 \approx 0,10 + 0,90 \exp(-6,02kT/\Delta\epsilon)$, где $\Delta\epsilon$ — полуширина распределения высот барьеров. При достаточно низких температурах частица настолько прочно захватывается ловушками, что коэффициент корреляции практически обращается в нуль [50]. Более точные значения фактора корреляции могут быть найдены прямым моделированием самодиффузии в неупорядоченных системах.

В [59] аналитические расчеты проведены для различных распределений высот барьеров — нормального, треугольного и др. Если набор барьеров в данном узле случаен, то с понижением температуры эффективная энергия активации самодиффузии обычно возрастает. При неслучайных наборах барьеров в данном узле эффективная энергия активации может убывать при понижении температуры. Фактор корреляции тем меньше, чем шире распределение высот барьеров. Предэкспоненциальный множитель D_0 может отличаться от обычного значения как в меньшую, так и в большую сторону.

В работе [54] аналитически получено приближенное выражение для коэффициента самодиффузии в неупорядоченной системе в виде

$$\frac{D}{D^*} = \exp \left[\frac{f\sigma_b^2 - \sigma_s^2}{2(kT)^2} \right]. \quad (16)$$

Здесь D^* — коэффициент самодиффузии в дуальной упорядоченной системе. Фактор корреляции присутствует неявно в виде множителя $f < 1$, понижая диффузионную подвижность. В наших обозначениях фактор F и коэффициент f связаны соотношением $F = \exp[(f-1)\sigma_b^2/2(kT)^2]$. Значения f были рассчитаны в [54] методом Монте-Карло и при $\sigma_b/kT = 3,6$ составили для разных решеток от 0,15 до 0,64. Это приводит к значениям F от 0,004 до 0,1, причем они убывают с уменьшением координационного числа от 12 до 4. В

итоге температурная зависимость коэффициента самодиффузии получалась в [54] аррениусовой даже в пределах изменения величины D на 8 порядков. Однако в общем случае зависимость типа Аррениуса наблюдаться не должна.

4.2. Моделирование процесса активированной самодиффузии

В этом разделе рассмотрены диффузионные процессы, протекающие в так называемых неупорядоченных решетках, т.е. в системах, обладающих дальним порядком в расположении узлов, но разупорядоченных в отношении энергий основных и переходных состояний.

4.2.1. Моделирование на ЭВМ диффузии в одномерной неупорядоченной системе. Линейные модели широко применяются в физике твердого тела для изучения механизмов разнообразных процессов и расчета их характеристик. Процесс диффузии также был рассмотрен на примере упорядоченной линейной цепочки узлов (А. Эйнштейн). В качестве примера реального объекта, описываемого этой моделью, можно рассматривать дислокационную трубку, периодическое поле в которой возмущено под действием различных примесных атомов, случайно адсорбированных на дислокации.

Задача о случайных блужданиях частицы вдоль бесконечной линейной цепочки узлов с заданным распределением вероятностей перехода вправо и влево была рассмотрена математически во многих работах (см. обзор [56]). В связи с тем, что на бесконечной цепочке узлов существует конечная вероятность встречи любого числа последовательных отражающих барьеров, обычный диффузионный закон (5) может нарушаться. В работе [60] получен асимптотический результат для среднего смещения частицы $|\Delta r| \sim \ln^2 n$. Такой же результат для некоторых видов распределений вероятности выхода из узла найден в [61] для плоской системы. Однако точное аналитическое решение для правильной системы узлов с одинаковыми основными состояниями [56, 62], но различными переходными приводит к обычному закону (5) в пределе больших времен диффузии. В случае, когда имеется распределение энергий основных состояний при одинаковых переходных состояниях, диффузионный закон выполняется при любых временах [56, 63]. Для двух- и трехмерных неупорядоченных систем анализ также приводит к обычному диффузионному закону (5) [56].

В работе [60] вероятности перехода частицы вправо и влево из данного узла задавались в виде случайных величин, а корреляция между ними для различных узлов отсутствовала. Однако при реальной термически активируемой диффузии некоторая корреляция между ними должна быть, поскольку между каждой парой соседних узлов имеется единое переходное состояние. Следует учесть, что вероятности перехода определяются статистикой Больцмана. Кроме того, реальные объекты не имеют бесконечной протяженности, а время диффузии конечно.

В неупорядоченной системе, вообще говоря, может наблюдаться различие между коэффициентами диффузии, измеренными в стационарном или нестационарном эксперименте. В первом случае средняя степень заполнения узлов не зависит от времени, а во втором изменяется. Другими словами, в стационарном случае все глубокие

энергетические состояния уже заняты, а в нестационарном случае они постепенно насыщаются диффундирующими частицами. В работе [64] проведены компьютерные расчеты стационарной диффузии примеси по линейной цепочке узлов. Если зафиксировать концентрации C_1 и C_N на концах цепочки, то через достаточное время установится стационарное состояние с постоянным потоком частиц вдоль всей цепочки. Условие постоянства потока позволяет рассчитать концентрацию во всех узлах и найти стационарный коэффициент диффузии вдоль цепочки D . Анализ показывает, что отношение D/D^* (D^* — коэффициент диффузии в дуальной системе) не зависит от энергий основных состояний:

$$\frac{D_{st}}{D^*} = \frac{N-1}{\sum_{i=1}^{N-1} \exp(\Delta\varepsilon_{ij}/kT)}, \quad (17)$$

где $\Delta\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij} - \langle \varepsilon_{ij} \rangle$. Для среднего времени между прыжками частицы получено выражение (τ^* — величина для дуальной системы, в которой все $\Delta\varepsilon_{i,i+1} = 0$)

$$\frac{\tau_{st}}{\tau^*} = \frac{2(N-1)}{\sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^z \exp(-\Delta\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (18)$$

Сумма в знаменателе берется по всем переходным состояниям (координационное число $z = 2$). Фактор корреляции описывается уравнением

$$F = \frac{(N-1)^2}{\sum_1^{N-1} \exp(-\Delta\varepsilon_{ij}/kT) \sum_1^{N-1} \exp(\Delta\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (19)$$

Суммы в знаменателе также берутся по всем переходным состояниям. Как и следовало ожидать, фактор F не зависит от распределения энергий основных состояний.

В случае нестационарной диффузии по цепочке узлов вместо среднего времени τ_{st} следует подставить "равновесное" время τ_{eq} , которое определяется выражением (11) или эквивалентным ему [51]:

$$\frac{\tau_{eq}}{\tau^*} = z \frac{\sum_1^{N-1} \exp(-\Delta\varepsilon_i/kT)}{\sum_1^{N-1} \sum_{j=1}^z \exp(-\Delta\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (20)$$

Учитывая, что $D_{st}/D^* = F\tau^*/\tau_{st}$, находим для нестационарной диффузии по цепочке

$$\frac{D}{D^*} = \frac{(N-1)^2}{\sum_1^{N-1} \exp(-\Delta\varepsilon_i/kT) \sum_1^{N-1} \exp(\Delta\varepsilon_{ij}/kT)}. \quad (21)$$

Выражения, аналогичные формулам (20) и (21), были найдены другим методом в работе [58]. Из сравнения (17) и (21) видно, что нестационарный и стационарный коэффициенты диффузии совпадают, если только энергии всех основных состояний одинаковы. Это же относится и к величине τ/τ^* .

В [64] была рассмотрена цепочка узлов, в которой все энергии ε_i одинаковы, а энергии переходных состояний принимают лишь два значения ε_{b1} и ε_{b2} (дихотомная система). Концентрация низких переходных состояний (с энергией ε_{b1}) равна α_1 , а остальных — $\alpha_2 = 1 - \alpha_1$. Обозначим $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{b2} - \varepsilon_{b1}$. Тогда получается

$$F = \frac{1}{1 + 2\alpha_1\alpha_2 [\cosh(\Delta\varepsilon/kT) - 1]}, \quad (22)$$

$$\frac{\tau_{st}}{\tau^*} = \frac{1}{\alpha_1 \exp(\alpha_2 \Delta\varepsilon/kT) + \alpha_2 \exp(-\alpha_1 \Delta\varepsilon/kT)}, \quad (23)$$

$$\frac{D_{st}}{D^*} = \frac{\exp(\alpha_2 \Delta\varepsilon/kT)}{\alpha_1 + \alpha_2 \exp(\Delta\varepsilon/kT)}. \quad (24)$$

Прямое моделирование диффузии по цепочке узлов показало, что формулы (23) и (24) выполняются с ошибкой в 3–6%. Хорошее согласие получено и для фактора корреляции. Оно несколько ухудшается при понижении температуры из-за того, что частица делает много возвратных прыжков и недалеко уходит от своего исходного положения. При этом конкретный набор высот преодоленных барьеров не представляет все распределение.

В [64] обнаружено, что при величине $\sigma_s/kT = 1,58$ (для основных состояний) стационарный коэффициент диффузии превышает нестационарный в 4 раза. Расхождение между ними должно усиливаться с понижением температуры. В системах с $\sigma_s = 0$ оно отсутствует.

Этот эффект должен наблюдаться и в реальных трехмерных системах. Причиной его является процесс накопления диффундирующего компонента при нестационарной диффузии в узлах с пониженной энергией ε_i , напоминающий случай диффузии с внутренней адсорбцией. В стационарном же состоянии концентрация не зависит от времени и разброс энергий ε_i уже не проявляется. Сравнение коэффициентов диффузии в нестационарном и стационарном процессах, в принципе, позволило бы определить ширину распределения энергий основных состояний для частиц диффундирующего компонента.

При рассмотрении диффузии примеси в аморфном металле следует учитывать релаксацию атомов растворителя вокруг примеси, в результате которой энергии основных и переходных состояний после прыжка атома могут отличаться от энергий до прыжка. При этом конкретные исходные значения энергий забываются частично или полностью. В работе [65] изучена роль этого эффекта в процессе диффузии на примере линейной системы. Исследуемый отрезок имел длину в 1000 узлов. В начальный момент частица располагалась в 500-м узле. Расчет диффузии проводился методом поля вероятности (решением так называемого "master equation") [51]. Оно имеет вид

$$P_i(n+1) = P_{i-l}(n)q_{i-l,i} + P_{i+l}(n)q_{i+l,i}. \quad (25)$$

Здесь n — номер шага, i — номер узла, $P_i(n)$ — вероятность обнаружить диффундирующую частицу на n -м шаге в i -м узле, $q_{i,l}$ — относительная вероятность прыжка частицы из i -го узла в какой-либо соседний узел l . Если исходное распределение вероятностей $P_i(0)$ известно, то можно по этому выражению рассчитать $P_i(n)$ на любом шаге и таким образом исследовать процесс диффузии. Это уравнение пригодно для систем с любым числом измерений.

Исходные наборы энергий основных и переходных состояний у каждого данного атома могут со временем изменяться. Было обнаружено, что с повышением степени забываемости начальных значений энергии ε_{b0} фактор корреляции стремится к единице, а среднее время между прыжками частицы — к "равновесному времени", рассчитываемому по уравнению (11).

Таблица 1. Диффузия в двумерной неупорядоченной системе

Вид распределения	σ_b/kT	$\tau_{\text{real}}/\tau^*$	Для вакансий		Для атомов		$f = D_a/X_v D_v$
			F_v	D_v/D_v^*	F_a	D_a/D_a^*	
Нормальное	0	1	1	1	0,469	1	0,469
	0,880	0,684	0,693	1,013	0,316	0,981	0,455
	1,759	0,255	0,258	1,014	0,120	1,004	0,465
	2,640	0,065	0,078	1,213	0,038	1,268	0,490
	3,518	0,013	0,024	1,785	0,012	2,002	0,527
Равномерное	0	1	1	1	0,469	1	0,469
	1,443	0,500	0,558	1,110	0,263	1,121	0,471
	2,309	0,147	0,167	1,130	0,079	1,138	0,471
	3,464	0,029	0,051	1,750	0,027	1,993	0,534
	4,330	0,008	0,024	3,037	0,014	3,833	0,592

Как известно, скорость дрейфа W под действием внешней силы g определяется уравнением Эйнштейна

$$W = \frac{Dg}{kT}. \quad (26)$$

В работах [66, 67] проверена выполнимость этого уравнения в неупорядоченных системах. С этой целью исследовали диффузию в линейной и трехмерной неупорядоченных решетках методом поля вероятности [51] и методом измерения скорости дрейфа при наличии постоянной внешней силы. Распределения энергий основных и переходных состояний имели вид нормальных, обрезанных при 2σ . Соотношение Эйнштейна во всех исследованных случаях выполнялось с точностью 5–10 %.

4.2.2. Моделирование на ЭВМ диффузии в двумерной неупорядоченной системе. Математические методы решения диффузионной задачи для двумерных неупорядоченных решеток описаны в обзоре [56]. При больших временах выполняется диффузионный закон (5). В работе [68] рассмотрена связь между коэффициентом самодиффузии вакансий (D_v) и атомов (D_a) в неупорядоченной квадратной решетке. Была выбрана квадратная сетка размерами 100×100 узлов с периодическими граничными условиями. Энергии основных состояний были заданы одинаковыми во всех узлах. Распределение переходных состояний было либо равномерным на отрезке, либо нормальным. Из сетки удаляли один из атомов, на месте которого образовывалась вакансия. Затем проводили обмен мест получившейся вакансии с соседними атомами. Коэффициенты D_v и D_a находили по средним квадратам смещений атомов или вакансий. Результаты расчетов приведены в табл. 1. Через F_a и F_v обозначены факторы корреляции для атомов и вакансий, τ_{real} — фактическое среднее время между двумя прыжками, σ_b^2 — фактическая дисперсия распределения энергий переходных состояний, τ^* и D^* — параметры дуальной упорядоченной системы.

Как видно из этих данных, фактор корреляции вакансий F_v и коэффициент D_v всегда больше, чем F_a и D_a . Отношения коэффициентов самодиффузии вакансий и атомов f для неупорядоченных систем слабо зависят от температуры и близки к значению f для упорядоченной системы (когда $\sigma_b = 0$).

4.2.3. Моделирование на ЭВМ диффузии в трехмерной неупорядоченной системе. Математические методы решения диффузионной задачи для трехмерных неупорядо-

ченных решеток описаны в [56]. Здесь диффузионный закон (5) также должен асимптотически выполняться. Это подтверждается моделированием по методу Монте-Карло. Моделирование самодиффузии в двухбарьерной (дихотомной) системе провели в [53] на примере простой кубической решетки, содержащей $11 \times 11 \times 21$ узлов. Выход частицы на боковые грани был запрещен. Энергии основных состояний были одинаковы, а энергии переходных состояний принимали всего два значения — ε_1 и ε_2 (доля первых α_1). Расчеты вели методом поля вероятностей. Прогон составлял от 2000 до 4000 прыжков частицы.

Расчитывали суммарную вероятность $w(n)$ попадания частицы в половину параллелепипеда, удаленную от торца, на котором частица находилась в начальный момент (т.е. в последние 10 слоев). Затем такой же расчет проводили для дуальной системы, в которой все энергии переходных состояний были равны средней энергии для неупорядоченной системы. Если для одной и той же вероятности $w(n)$ число прыжков в упорядоченной и неупорядоченной системах составляет n_0 и n_1 , то фактор корреляции равен n_0/n_1 . Среднее время между прыжками находили как расчетом по уравнениям (11) или (20), так и по данным модельного эксперимента, зная число посещений каждого узла и среднее время пребывания в данном узле (уравнение (9)).

В таблице 2 приведены результаты расчетов для трех значений $\Delta\varepsilon/kT = (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)/kT$ и различных концентраций α_1 . Через τ_1 и D_1 обозначены величины для упорядоченной системы, в которой все энергии переходных состояний равны ε_1 .

Из этих данных видно, что средние времена оседлой жизни — фактическое и равновесное — очень близки. Далее, с понижением температуры эффект захвата частицы ловушками усиливается. Фактор корреляции проходит через минимум вблизи $\alpha_1 = 0,2$, где он значительно отличается от единицы (рис. 1). Формула (15) неплохо согласуется с опытными данными, занижая их не более чем на 10 %. Причина расхождений заключается в том, что теоретические оценки в [50] основаны только на учете двухузельных ловушек. Неучет многоузельных ловушек приводит к завышению фактора F в области минимума (как функции от α_1) на ~ 30 %, а при $\Delta\varepsilon/kT = 7$ — примерно в 2,5 раза. Итак, даже наличие всего двух различных высот барьеров приводит к эффективному захвату диффундирующих частиц ловушками.

На рисунке 2 показана зависимость отношений D/D_1 от доли низких переходных состояний α_1 при различных

Таблица 2. Диффузия в трехмерной двухбарьерной неупорядоченной системе

$\Delta\epsilon/kT$	α_1	F	F по (15)	τ_{real}/τ_1	τ_{eq}/τ_1	D/D_1	D/D^*
3	0	1	1	20,1	20,1	0,05	1
	0,10	0,444	0,596	7,50	6,91	0,059	0,88
	0,40	0,545	0,601	2,54	2,33	0,214	1,29
5	0,80	0,910	0,853	1,36	1,23	0,668	1,22
	0,05	0,139	0,377	21,4	17,7	0,0065	0,75
	0,10	0,079	0,216	10,0	9,43	0,0079	0,71
	0,2	0,079	0,173	4,94	4,87	0,016	0,87
	0,40	0,259	0,366	2,83	2,47	0,092	1,85
7	0,8	0,873	0,873	1,37	1,25	0,0638	1,73
	0,05	0,022	0,088	20,0	19,7	0,0011	0,85
	0,10	0,013	0,040	11,7	9,92	0,0011	0,60
	0,20	0,012	0,032	5,00	4,98	0,0024	0,65
	0,40	0,178	0,119	2,96	2,50	0,060	4,00
	0,80	0,867	0,842	1,37	1,25	0,633	2,57

температурах. Величина D/D_1 монотонно убывает с понижением доли низких барьеров.

Интересно ведет себя отношение D/D^* , где D^* — коэффициент диффузии в дуальной системе (см. табл. 2 и рис. 2). Оно может существенно отличаться от единицы. Это означает, что эффекты уменьшения среднего времени жизни в узле и уменьшения фактора корреляции при переходе к неупорядоченной системе компенсируют друг друга лишь частично, причем их "декомпенсация" возрастает с понижением температуры.

Введение корреляции в расположении низких и высоких переходных состояний показало, что она практически не влияет на среднее время между прыжками частицы, но заметно увеличивает фактор корреляции, особенно вблизи минимума F при данной температуре. Этот эффект объясняется тем, что накопление низких барьеров у определенных узлов уменьшает число тупиков и соответственно двухузельных ловушек. В итоге фактор F может возрасти на 15–30 %.

В работе [51] прямое моделирование диффузии было проведено на моделях простой кубической решетки ($11 \times 11 \times 20$ узлов) для трех видов распределений ϵ_i и ϵ_{ij} : А) нормального, обрезанного при $|\Delta\epsilon| = 2\sigma$; В) треугольного, обрезанного при $\pm\epsilon_i$; С) равномерного, обрезанного при $\pm\epsilon_i$. Все боковые грани отражали частицы внутрь кристалла. В начальный момент задали

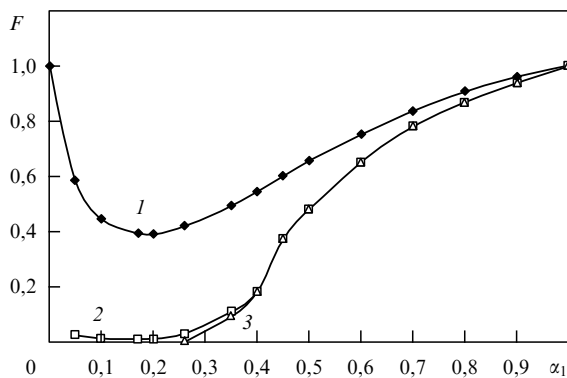


Рис. 1. Фактор корреляции F трехмерной неупорядоченной системы с дихотомным распределением энергий переходных состояний. Все энергии основных состояний одинаковы. Размер решетки $11 \times 11 \times 21$ узлов. Диффузия идет вдоль длинного ребра. Выход частиц на боковые грани запрещен. 1 — $\Delta\epsilon/kT = 3$; 2 — $\Delta\epsilon/kT = 7$; 3 — $\Delta\epsilon/kT \rightarrow \infty$. α_1 — доля низких переходных состояний [53].

распределение частиц равномерным на левой торцевой грани параллелепипеда. В процессе моделирования рассчитывали вероятность $P_i(n)$ того, что диффундирующая частица будет обнаружена на n -м шаге в i -м узле. В процессе диффузии поле вероятности обнаружения частицы продвигалось внутрь параллелепипеда вдоль его длинной оси. Суммирование вероятностей $P_i(n)$ по n позволяет найти число прыжков, совершенных частицей в i -й узел за время диффузии. Отсюда можно рассчитать среднее фактическое время оседлой жизни τ_{real} и фактор корреляции.

Результаты расчетов показывают, что среднее время между прыжками, действительно, зависит от числа прыжков (т.е. от времени диффузии). Например, при распределении А $\sigma_s/kT = 0$ и $\sigma_b/kT = 3,518$ были полу-

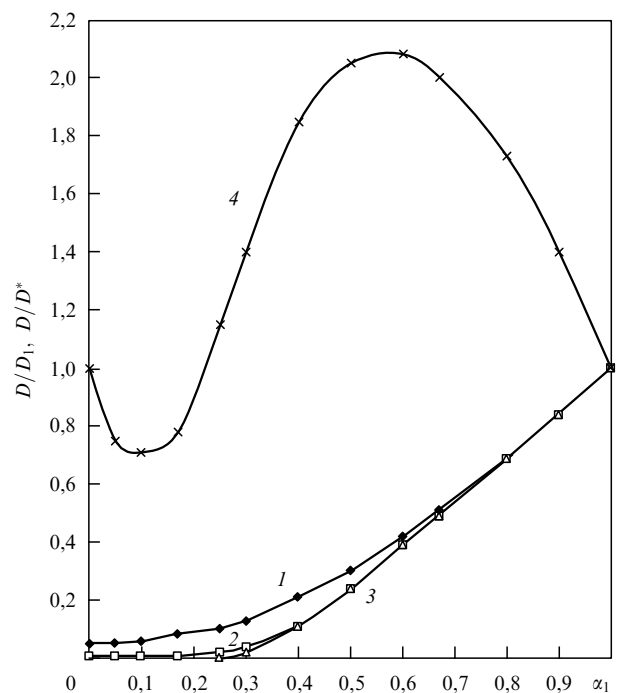


Рис. 2. Зависимость отношений D/D_1 и D/D^* от доли низких переходных состояний α_1 : D_1 — коэффициент диффузии в случае, когда все переходные состояния имеют энергию ϵ_1 ; D^* — коэффициент диффузии в дуальной упорядоченной системе. Значения D/D_1 при: 1 — $\Delta\epsilon/kT = 3$; 2 — $\Delta\epsilon/kT = 5$; 3 — $\Delta\epsilon/kT \rightarrow \infty$; 4 — значения D/D^* при $\Delta\epsilon/kT = 5$ [53].

чены следующие данные:

Число прыжков	100	1000	2000	4000	6000
τ/τ^*	0,034	0,020	0,018	0,017	0,017

Величины со звездочкой относятся к дуальному кристаллу. Полученная зависимость обусловлена неравновесным характером начального распределения концентрации в образце и приближением фактического распределения энергий переходных состояний в диффузионной области к заданному во всем объеме решетки (из-за расширения этой области). Этот эффект может быть причиной зависимости коэффициента диффузии от времени в реальных системах. Однако принципиальные различия между диффузией на малых и больших временах, полученные аналитически в [57], здесь не наблюдались.

Некоторые результаты для случая, когда $z = 6$, приведены в табл. 3. Как и следовало ожидать, среднее фактическое время пребывания в узле τ_{real} меньше среднего по узлам (путь диффузии пролегает через более низкие барьеры), причем разница возрастает с понижением температуры. Однако времена τ_{real} и τ_{eq} довольно близки даже при самых низких исследованных температурах. В соответствии с формулой (11), $\tau_{\text{real}}/\tau^* < 1$ при $\sigma_s/kT = 0$ и $\tau_{\text{real}}/\tau^* > 1$ при $\sigma_b/kT = 0$.

Из таблицы видно, что фактор корреляции сильно зависит от формы распределения ε_b . На рисунке 3 показаны зависимости $-\ln F$ от σ_b/kT . Во всех случаях эти графики при низких температурах линейны. В [51] предложены следующие интерполяционные формулы:

$$-\ln F = a \frac{\sigma_b}{kT} \left[1 - \exp\left(-b \frac{\sigma_b}{kT}\right) \right], \quad (27)$$

где параметры a и b имеют следующие значения:

Модель	A	B	C
a	1,08	1,08	0,79
b	0,44	0,44	0,46

В итоге самодиффузия в неупорядоченной системе при $\sigma_s/kT = 0$ идет быстрее, чем в дуальной упорядоченной системе. Превышение коэффициента D над D^* наблюдалось и для двухбарьерной системы (см. рис. 2). Этот эффект обусловлен возможностью выбора при

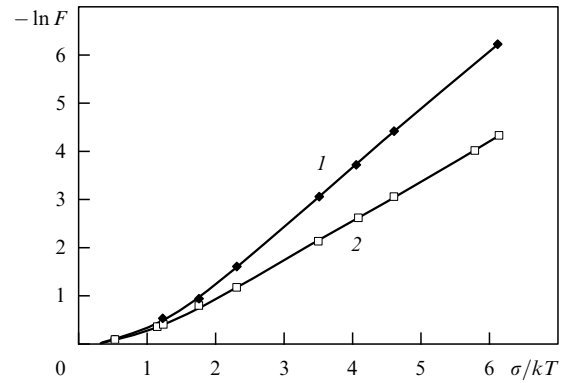


Рис. 3. Зависимость фактора корреляции от температуры: σ — стандартное отклонение энергий переходных состояний; 1 — нормальное и треугольное распределения (A и B, см. табл. 3); 2 — равномерное распределение (C, табл. 3) [51].

диффузии более низких барьеров. Если же $\sigma_b/kT = 0$, но $\sigma_s/kT \neq 0$, то диффузия идет медленнее, чем в соответствующем кристалле из-за захвата диффундирующих частиц глубокими основными состояниями. Рост ширины распределения энергий переходных состояний уменьшает эффективную энергию активации для миграции частицы и почти для всех распределений понижает предэкспоненциальный множитель D_0 . Увеличение ширины распределения энергий основных состояний влияет в обратную сторону.

Итак, из приведенных данных видно, что уменьшение фактора корреляции и среднего времени между прыжками частицы при переходе от кристалла к неупорядоченной системе не компенсируют друг друга, так что коэффициент диффузии в неупорядоченной системе может превышать этот коэффициент в дуальной системе во много раз. Поэтому при теоретических оценках коэффициента диффузии следует рассчитывать по отдельности и среднее время жизни, и фактор корреляции.

Диффузию по трехмерной системе узлов можно изучать и стационарным методом. Эта задача эквивалентна задаче проводимости случайной сетки сопротивлений, соединяющих соседние узлы. Величине $\Delta\varepsilon/kT$ отвечает здесь отношение сопротивлений плохого и хорошего проводника R_2/R_1 . На рисунке 4 показаны данные, полученные расчетом проводимости сетки сопротивлений на простой кубической решетке размером $24 \times 24 \times 24$ узла [69] для случаев $R_2/R_1 = 10$ и ∞ . Им отвечают в диффузионной задаче значения

Таблица 3. Диффузия в трехмерной неупорядоченной системе

Вид распределения	σ_b/kT	σ_s/kT	F	τ/τ^*			D/D^*
				Фактическое	Равновесное по (11)	Среднее по узлам	
A	0	0,88	1	1,54	1,37	1,37	0,65
	0,528	0	0,92	0,97	0,88	0,90	0,96
	3,518	0	0,048	0,017	0,014	0,317	2,84
	6,157	0	0,0020	$3,0 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-5}$	0,87	6,82
B	1,225	0	0,59	0,54	0,48	0,66	1,10
	4,082	0	0,020	$5,8 \times 10^{-3}$	$4,6 \times 10^{-3}$	0,317	3,46
C	1,155	0	0,70	0,60	0,55	0,69	1,16
	2,309	0	0,32	0,16	0,15	0,39	2,16
	4,619	0	0,048	$6,7 \times 10^{-3}$	$5,4 \times 10^{-3}$	0,45	7,25
	5,774	0	0,019	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,2 \times 10^{-4}$	0,45	15,4

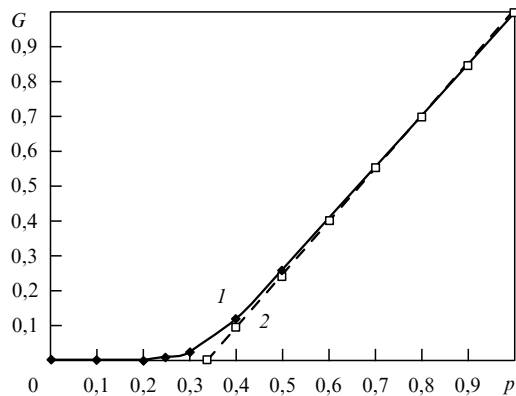


Рис. 4. Зависимость относительной проводимости G сетки связей от доли случайно расположенных связей с меньшим сопротивлением (p) при отношениях $R_2/R_1 = 10$ (1) и ∞ (2). Простая кубическая решетка размерами $24 \times 24 \times 24$ узлов с периодическими граничными условиями на боковых гранях [69].

$\Delta\varepsilon/kT = 2,3026$ и ∞ . При $\Delta\varepsilon/kT \rightarrow \infty$ в области $\alpha_1 < 0,25$ (т.е. ниже порога перколяции) коэффициент диффузии обращается в нуль из-за потери связности системы узлов, соединенных низкими переходными состояниями.

В работе [70] исследовано различие между коэффициентами диффузии при стационарной и нестационарной диффузии в трехмерной системе на моделях простой кубической решетки размерами $11 \times 11 \times 20$ или $9 \times 9 \times 18$ узлов (в последнем случае — с периодическими граничными условиями). На протяжении нескольких тысяч шагов средний квадрат смещения частицы пропорционален числу прыжков, так что выполняется обычный диффузионный закон (4). В случае стационарной диффузии были заданы фиксированные концентрации на торцах параллелепипеда. Оказалось, что при $\sigma_s = 0$ стационарный и нестационарный коэффициенты диффузии совпадают в пределах ошибки опыта. Если же $\sigma_b = 0$, а $\sigma_s \neq 0$, то по сравнению с D^* изменяется только нестационарный коэффициент D ; стационарный же коэффициент диффузии нечувствителен к распределению основных состояний, как и в случае линейной системы (см. выше). Изменение конкретного распределения энергий по узлам влияет на величину D в пределах нескольких процентов (при $\sigma_b/kT < 1,76$). Причины расхождения стационарного и нестационарного коэффициентов те же, что и в случае линейной системы: неравновесность состояния в начальный момент и захват диффундирующих частиц более глубокими основными состояниями при нестационарной диффузии.

В [54] провели моделирование методом Монте-Карло самодиффузии примесных частиц в решетках различного типа. Из этих данных видно, что при одинаковых энергиях переходных состояний фактор корреляции, действительно, равен единице, а распределение энергий переходных состояний приводит к его понижению. Результирующая энергия активации самодиффузии оказывается немного меньше исходной энергии активации для упорядоченного кристалла.

Случайные блуждания по узлам трехмерной неупорядоченной системы исследовали в [71] методом Монте-Карло. Здесь также найдено, что влияние беспорядка в узлах и переходных состояниях не аддитивно.

Интересными объектами, в которых удается наблюдать методом молекулярной динамики прыжковый механизм самодиффузии, являются так называемые "суперионные проводники" типа AgI , Ag_2S , Ag_2Se , Ag_2Te , CaF_2 , SrCl_2 , в которых наблюдается переход в квазижидкое состояние одной из ионных подрешеток (катионной в случае солей серебра или анионной в CaF_2 и SrCl_2) при температуре ниже температуры плавления соединения [72–75]. Авторы [74, 75] строили молекулярно-динамические модели SrCl_2 размером 324 иона, используя межчастичные потенциалы Борна–Майера–Хаггинса [13]. Зависимость среднего квадрата смещения анионов от времени имела вид, характерный для жидкостей (участок начального подъема, переходящий в приблизительно линейную зависимость). Коэффициент самодиффузии анионов в моделях резко возрастал в интервале между 1200 и 1300 К до характерных для жидкостей значений порядка $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, хотя катионная подрешетка оставалась жесткой. Однако механизм диффузии оказался при этом прыжковым, причем в диффузионных актах анионы использовали октаэдрические поры решетки флюорита. Время прыжка аниона равно примерно 0,1 времени его оседлой жизни. Удастся также идентифицировать акты диффузии по вакансиям и междоузлиям, а концентрация вакансий вблизи температуры плавления оценена в 0,032 в расчете на один анион. Повышение давления приводит к понижению коэффициента диффузии и, соответственно, проводимости соли в результате повышения температуры перехода в суперионное состояние [74, 75].

Рассмотренные выше особенности диффузионных процессов, связанные с наличием распределений энергий основных и переходных состояний, т.е. с распределением энергий активации, играют большую роль в поведении аморфной системы, определяя протекание необратимой и/или обратимой структурной релаксации. При необратимой релаксации происходит частичная аннигиляция дефектов разного знака и небольшое уменьшение объема ("выход свободного объема"). Механизм аннигиляции связан с диффузией, идущей по рассмотренному выше активационному механизму. Обратимая же релаксация обусловлена зависимостью от температуры (либо давления и т.п.) ближнего порядка, в частности "химического ближнего порядка", определяемого проще всего как отношение числа пар А–В ближайших соседей к этому числу в неупорядоченном твердом растворе. Анализировать кинетику структурной релаксации можно, наблюдая за временными изменениями физических свойств — электросопротивления, теплопроводности, магнитных свойств, энтальпии, скорости деформации под напряжением, аннигиляции позитронов и др. Этими способами в аморфных сплавах были обнаружены широкие спектры энергий активации [76]. В случае сплавов Zr-Ni-Cu кинетика обратимой структурной релаксации указывает на узкое распределение энергий активации вблизи 1,1 эВ и вклад кооперативного механизма при температурах свыше 500 К [77]. Релаксация обусловлена здесь перегруппировками атомов никеля и меди. Поскольку характерные времена структурной релаксации довольно велики (например, от 75 до 7000 с для аморфного сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ [78]), прямое моделирование таких процессов методом молекулярной динамики невозможно.

4.2.4. Другие варианты активированной самодиффузии.

Обменный механизм диффузии заключается в прямом обмене мест двух соседних атомов в одном элементарном акте и считается маловероятным в плотных структурах типа металлических сплавов. В кольцевом механизме осуществляется одновременное перемещение группы атомов в виде поворота тройки, четверки и т.д. соседей, при котором каждая частица переходит в узел, занятый перед этим другим участником поворота. Например, в [79] предположено, что в квазикристаллических интерметаллидах AlMnSi и AlZnMg в повороте колец участвует от 6 до 10 атомов. В работе [80] проведено моделирование диффузии в двумерной неупорядоченной решетке по кольцевому и обменному механизмам. Решетка имела размеры 40×40 узлов с периодическими граничными условиями и с равномерным на отрезке распределением энергий переходных состояний ε_b со стандартным отклонением σ_b . Энергии основных состояний считали постоянными. Проводили три типа опытов, где атомы в системе перемещаются 1) только по кольцевому (А) механизму, 2) только по обменному (В) механизму, 3) одновременно по механизмам А и В. При расчетах по механизму А проводили попытки поворота квадратов с четырьмя атомами в вершинах. Считали, что квадраты сетки поворачиваются независимо, а повороты по и против часовой стрелки равновероятны. Через определенное число шагов подсчитывали средний квадрат смещения атомов. Среднее равновесное время между последовательными поворотами находили по методу работы [51]. Оказалось, что с понижением температуры фактор корреляции для обоих механизмов монотонно уменьшается, причем при равных величинах σ_b/kT фактор F_B меньше F_A . Следовательно, фактор корреляции зависит не только от температуры, но и от механизма диффузии. Это объясняется тем, что при низких температурах в системе образуются двухузельные (механизм В) и четырехузельные (механизм А) ловушки. Зависимости $\ln(D/D^*)$ от σ_b/kT не линейны и наклон графика возрастает с понижением температуры. Это приводит к зависимости энергии активации от температуры. Как и в [51], отношение D/D^* больше единицы и возрастает с понижением температуры.

При включении одновременно обоих механизмов диффузии обратное время между двумя актами диффузии практически равно сумме обратных равновесных времен для каждого механизма в отдельности. Однако коэффициент диффузии при участии двух механизмов больше, чем простая сумма коэффициентов для каждого механизма в отдельности. Например, при $\sigma_{bA}/kT = \sigma_{bB}/kT = 5,2$ отношение $s = D_{AB}/(D_A + D_B) = 5,45$. Это объясняется тем, что возможность перемещения атомов по двум механизмам приводит к уменьшению концентрации ловушек и, следовательно, к повышению фактора корреляции. Этот фактор зависит теперь не только от температуры, но и от соотношения D_A и D_B .

В работе [81] проведено моделирование диффузии по кольцевому механизму в решетке размером $10 \times 10 \times 10$ узлов с периодическими граничными условиями. Рассмотрены независимые повороты колец двух типов: квадратов и прямоугольников. Во всех случаях средний квадрат смещения атома был пропорционален числу поворотов, а среднее фактическое время между двумя поворотами близко к равновесному.

Итак, при диффузии по нескольким возможным механизмам происходит взаимодействие между ними, приводящее к повышению коэффициента диффузии.

5. Диффузия по междоузлиям аморфной системы

5.1. Однокомпонентные модельные системы

В работах [67, 82, 83] исследована самодиффузия в моделях аморфных однокомпонентных систем, построенных при температуре $T = 0$ методом непрерывной статической релаксации (НСР) с парными потенциалами вида

$$u(r) = \varepsilon \left(\frac{r_0}{r} \right)^m \quad (28)$$

(т.е. в "канонических структурах" [84]) с $m = 6, 18, 30$ (686 частиц в основном кубе, $r_0 = 0,1$ нм), а также в моделях аморфного железа с потенциалом Пака–Доямы [85] и в некоторых кристаллических структурах. Использовали периодические граничные условия. Рассматривали диффузию атомов системы по междоузлиям, так что потенциал взаимодействия внедренного атома с остальными был таким же, что и между атомами аморфного тела. На первом этапе нашли распределения энергий основных и переходных состояний. Для этого рассматривали положения минимумов потенциала (междоузлий), а затем маршруты движения из данного междоузлия в соседнее. Далее вычисляли коэффициент диффузии внедренных атомов методом определения скорости дрейфа во внешнем поле по уравнению (26). Расчеты вели методом поля вероятности с включением внешней силы.

На рисунке 5 показаны распределения энергий основных и переходных состояний в аморфных канонических структурах с $m = 6, 18$ и 30 . При $m = 18$ и 30 наблюдается расщепление первых пиков для основных состояний. Для коэффициентов самодиффузии во всех случаях выполнялась аррениусова зависимость

$$\ln D = -A - B \frac{\varepsilon}{kT}. \quad (29)$$

Если выбрать для взаимодействия примесь–растворитель потенциал Пака–Доямы, то предэкспоненциальные множители $D_0 = \exp(-A)$ оказываются для ОЦК, ГЦК решеток, модели аморфного железа и канонических структур довольно близкими — от $0,015$ до $0,029 \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, а множитель В принимает следующие значения:

Система	ОЦК	a-Fe	$m = 6$	$m = 18$	$m = 30$	ГЦК
В	0,0602	0,0602	0,0628	0,0692	0,0693	0,0863

Значения В аморфных структур лежат между значениями для ОЦК и ГЦК. Это соответствует тому, что средние координационные числа в аморфной фазе промежуточны между координационными числами ОЦК и ГЦК фаз. Таким образом, коэффициент самодиффузии оказывается монотонной функцией среднего координационного числа.

5.2. Диффузия водорода в аморфных сплавах

Растворимость водорода в аморфных сплавах на основе гидридообразующих металлов (Pd, Zr, Nb и т.п.) соста-

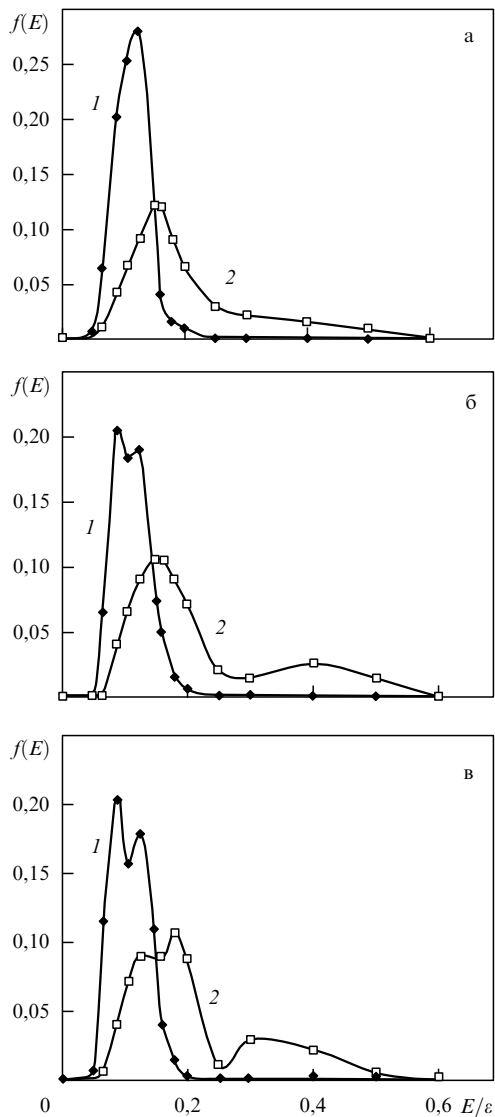


Рис. 5. Распределение энергий основных (1) и переходных (2) состояний при диффузии в канонических структурах с $m = 6$ (а), 18 (б) и 30 (в) [83].

влияет десятки процентов и энтальпия растворения водорода в них отрицательна (теплота выделяется) [86]. В этих системах обнаружена сильная зависимость некоторых свойств растворенного водорода (парциального объема, теплоты растворения, энергии активации диффузии и предэкспоненциального множителя) от его концентрации. Отмечены отклонения от закона Сиверта (когда растворимость пропорциональна корню из давления водорода) даже при сравнительно небольших концентрациях (0,2–0,4 ат.%) [87]. В аморфных сплавах типа 3d-металл (Fe, Co, Ni)–металлоид (B, P, Si) растворимость водорода C_H гораздо ниже (порядка 10^{-4} ат. H/ат. Fe при обычных давлениях [88]). Например, в АМС $Fe_{83}V_{17}$ [88] зависимость $\ln C_H$ от $1/T$ нелинейна, что указывает на сильную зависимость энтропии и теплоты растворения водорода в аморфном сплаве от температуры (теплота растворения увеличивается от $-5,66$ кДж (г-атом) $^{-1}$ при 393 К до $-0,55$ при 573 К). Не выполняется и закон Сиверта. В [88] измерили коэффициенты диффузии водорода в аморфном сплаве $Fe_{83}V_{17}$. Зависимость $\ln D$ от $1/T$ также нелинейна, причем

энергия активации диффузии с ростом температуры убывает. Среднее ее значение в интервале 430–580 К равно 29 кДж (г-атом) $^{-1}$ и лежит между энергиями активации в ОЦК и ГЦК железе (соответственно, 10 и 45 кДж (г-атом) $^{-1}$). Однако сам коэффициент диффузии в аморфном сплаве $Fe_{83}V_{17}$ на несколько порядков ниже, чем в кристаллическом железе. Наоборот, для аморфного сплава $Fe_{78}V_{19}Si_3$ обнаружено понижение коэффициента диффузии водорода при кристаллизации [89].

В [90] исследовали диффузию водорода при его десорбции из аморфных сплавов $Zr-Ni-H_x$. Десорбция идет в две стадии. Первая — очень быстрая, и ее механизм объяснить не удалось. Вторая стадия имеет активационный характер с энергией активации $E = 0,32 \pm 0,04$ эВ (метод измерения электросопротивления) и $0,34 \pm 0,02$ эВ (метод спин-эхо).

Эти эффекты обусловлены наличием в структуре сплава позиций для примеси водорода с различными энергиями основных состояний. Большая часть атомов водорода захватывается низкоэнергетическими центрами абсорбции и при нагреве в вакууме до 523 К остается в "связанном" состоянии. Роль центров захвата могут играть крупные поры, а также пустоты и микротрещины, в которых скапливается молекулярный водород.

Особенно большой интерес привлекает диффузия водорода в аморфном кремнии [91–98]. Здесь обнаружены многие признаки наличия неоднородностей структуры различного типа, влияющих на характер диффузии водорода. Энергии активации, найденные методом измерения времени спин-решеточной релаксации (с характерными временами в миллисекунды), на порядок меньше, чем измеренные гораздо более медленным методом масс-спектрологии вторичных ионов (времена порядка часов и суток) [91]. Существенную роль играют микропоры, захватывающие газообразный водород. В [92] обнаружено, что при диффузии в бислоях a-Si : H/a-Si : D атомы водорода и дейтерия могут перемещаться до встречи с микропорами на расстоянии не свыше 100 Å, после чего захватываются этими порами. Аналитически задачу о диффузии водорода в системе с одиночными ловушками рассматривали в [98]. Результаты расчета выражаются через среднее время удерживания примеси в ловушке τ . При малых временах ($t < \tau$) на концентрационном профиле проявляются эффекты захвата частиц ловушками. Наоборот, при $t > \tau$ диффузионный профиль становится обычным по виду, но с эффективным коэффициентом диффузии. Средний пробег атома H до захвата убывает при усилении освещенности и увеличении температуры отжига [98].

Однако в работе [95] отмечено повышение скорости диффузии водорода при интенсивном освещении видимым светом аморфных кремниевых пленок; видимо, при этом атомы H освобождаются из ловушек. Возможно, вопрос о влиянии освещения не так прост и в данном явлении участвует несколько процессов, влияющих по-разному.

Важную роль играет концентрация водорода. При ее увеличении от 1 до 19 ат.% коэффициент D_H увеличивается на 4 порядка [92]. Это согласуется с представлением, что первые порции примеси захватываются наиболее глубокими ловушками (в данном случае — ненасыщенными связями кремния) и диффундируют медленнее всего, а следующие порции примеси могут захватываться

гораздо более мелкими ловушками, которые слабее удерживают частицы примеси [94]. Лимитирующая роль ловушек отмечена и в [96]. Авторы [96] считают, что водород диффундирует в незаряженном состоянии и захватывается собственными дефектами (свободными связями кремния). Другая же примесь малого размера — литий — диффундирует в виде иона Li^+ и захватывается, главным образом, примесными отрицательными ионами или растворенным кислородом. При очень низких концентрациях водорода (менее 2×10^{19} ат см^{-3}) результаты сильно отличаются от обычно наблюдаемых при концентрациях свыше 10^{20} ат см^{-3} . Например, в [97] получили для низких концентраций $E = 2,70$ эВ и предэкспоненциальный множитель $D_0 = 2,2 \times 10^4$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$. Высокое значение D_0 не согласуется с простой моделью ловушек. Ситуация еще более усложняется, если в процессе диффузионного отжига протекает и процесс структурной релаксации. В этом случае коэффициент D_{H} может явно зависеть от времени (например, увеличиваться [93]).

Распределению энергий основных состояний сопутствует также и распределение энергий переходных состояний. С этим могут быть связаны отклонения температурной зависимости коэффициента диффузии от закона Аррениуса [88, 99, 100].

В [101] диффузия водорода в АМС рассмотрена аналитически. Тот факт, что ловушка для водорода может принять только один атом, можно формально учесть, применив для атомов примеси распределение Ферми–Дирака. Автор [101] получил выражение для коэффициента диффузии водорода, содержащее ширину распределения энергий атомов примеси в узлах. При больших концентрациях водорода энергия активации диффузии должна быть меньше, чем при малых.

В [82, 83] анализировали распределения энергий основных и переходных состояний для растворов водорода в аморфном железе по сравнению с растворами в кристаллическом железе. Потенциал взаимодействия примесь–растворитель выбрали в форме Морзе:

$$u(r) = \begin{cases} \varepsilon \{ \exp[-2\alpha(r - r_0)] - 2 \exp[-\alpha(r - r_0)] \}, & r < r^*, \\ 0, & r > r^*, \end{cases} \quad (30)$$

при $r_0 = 0,173$ нм, $r^* = 0,5$ нм, $\varepsilon = 0,22$ эВ, $\alpha = 13,4$ нм $^{-1}$. Удалось получить хорошее согласие с опытом для энергий активации диффузии водорода в ОЦК и ГЦК железе. При 700 К коэффициенты диффузии оказались равными $6,1 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-7}$ и $1,6 \times 10^{-5}$ $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ для ОЦК, ГЦК и аморфного железа соответственно.

В работе [102] проведен статистический расчет свойств разбавленных растворов водорода в аморфном железе. Потенциал взаимодействия Н–Fe выбрали в форме (30). В качестве подгоночных свойств взяли энергию активации диффузии водорода в ОЦК и ГЦК железе и энтропию водорода, растворенного в кристаллических и жидкой фазах железа. Энтропию растворенного водорода рассчитывали по найденным частотам колебаний атомов Н в узловых точках по формулам для трехмерного осциллятора. Энергию активации диффузии находили по профилю потенциальной энергии атома водорода вдоль прямолинейных траекторий, соединяющих две соседние равновесные позиции в компьютерной модели аморфного железа или в кристалле железа. В

моделях аморфного и жидкого железа найдены широкие распределения энергий и частот колебаний атомов водорода в основных состояниях. При переходе из жидкой фазы в аморфную распределения сужаются и немного смещаются в сторону более низких энергий и высоких частот.

При низких температурах атомы Н занимают низшие энергетические позиции, а именно позиции, близкие по координации к О-позициям в ГЦК железе (т.е. в центре элементарной ячейки). В этих позициях реализуются и более низкие частоты колебаний атомов водорода. Наличие спектров энергий и частот колебаний приводит к сильной температурной зависимости энтропии и теплоты растворения водорода в аморфном железе. При ~ 500 К происходит смена знака теплоты растворения. Расчетные значения растворимости водорода в аморфном железе выше, чем в ОЦК железе во всем интервале существования ОЦК фазы [102].

Особенности поведения водорода в аморфном железе были рассмотрены также в работе [103] методом Монте-Карло. Модели жидкого и аморфного железа были построены методами МД и НСР с использованием парного потенциала Пака–Доямы [104]. Для пар Н–Fe применили потенциал в виде полинома 4-й степени, а коэффициенты полинома и радиус обрыва потенциала подбирали по энтропии, теплоте растворения и энергии активации диффузии водорода в кристаллических ОЦК и ГЦК железе, а также по энтропии, теплоте растворения и абсолютному значению растворимости водорода в жидком железе.

Затем потенциал Н–Fe использовали для расчета спектра энергий атомов водорода, растворенных в аморфном железе. Этот спектр близок к найденному в [102]. Концентрация равновесных позиций внедрения водорода ($\sim 4,3$ на атом железа) промежуточна между значениями для ОЦК и ГЦК железа. В модели кристалла ГЦК найдено по одной равновесной октаэдрической позиции на атом железа с энергией $-2,17$ эВ. Энергия наименьшего состояния водорода в аморфном железе ($-2,55$ эВ) ниже, чем в кристаллических решетках железа.

В [103] проведен анализ геометрии расположения атомов аморфного железа вокруг атомов Н для низко (Н)- и высокоэнергетических (В) равновесных позиций частиц примеси.

В Н-позициях упаковка атомов железа вокруг атомов водорода размытая октаэдрическая, что согласуется с координационным числом 6. Для В-позиций пик углового распределения находится вблизи 109° , что коррелирует с низким координационным числом. Многогранники Вороного (МВ), построенные для атомов водорода, имеют больший объем для Н-позиций ($0,706 \text{ \AA}^3$), чем для В-позиций ($0,448 \text{ \AA}^3$) и гораздо большие коэффициенты сферичности ($0,446$ против $0,204$). Однако встречаются и В-позиции с очень большими объемами МВ. Близкая по характеру картина наблюдается в ГЦК железе, где объем низкоэнергетических октапоров значительно выше, чем у тетрапоров, имеющих более высокую энергию. Интересно, что наиболее крупные поры в аморфной матрице не являются энергетически выгодными для внедрения в них водорода. Для Н-позиций наблюдается связь между энергией внедренного атома водорода и объемом соответствующего многогранника Вороного. Для большинства же В-позиций такая зависимость отсутствует. Крупные вакансионно-подобные поры энергетически невы-

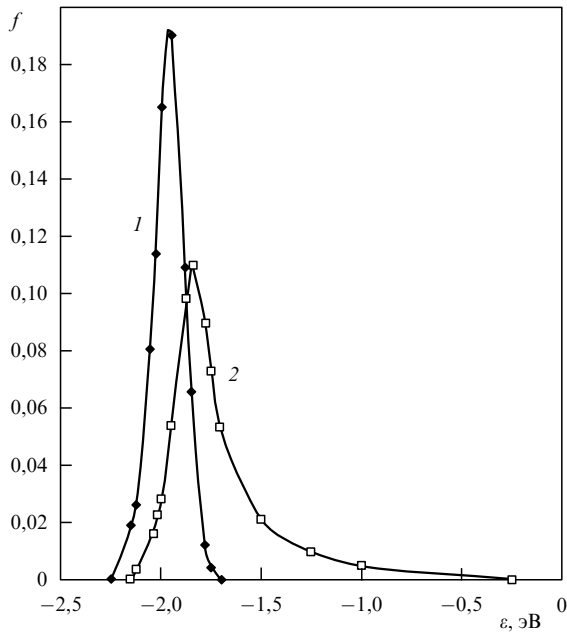


Рис. 6. Распределение энергий основных (1) и переходных (2) состояний при диффузии водорода в модели аморфного железа. Плотность железа $85,6 \text{ ат нм}^{-3}$ [83].

годны для размещения в них атомарного водорода [103].

В работе [83] с потенциалом (30) ($\epsilon = 0,22 \text{ эВ}$, $\alpha = 13,4 \text{ нм}^{-1}$, $r^* = 0,173 \text{ нм}$) рассчитаны коэффициенты диффузии водорода в моделях аморфного, ОЦК и ГЦК железа методом поля вероятностей с включением внешней силы (см. выше). Распределения энергий основных и переходных состояний почти не зависят от плотности модели. Они показаны на рис. 6. Расчетные параметры диффузии водорода в различных моделях приведены в табл. 4.

Таблица 4. Параметры диффузии водорода в аморфном железе

Модель железа	Источник	Параметры диффузии	
		$D_0, 10^{-4} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ эВ ат}^{-1}$
ОЦК-Fe	Модель [83]	1,4	0,126
	Опыт [100]	22	0,0611–0,142
ГЦК-Fe	Модель [83]	7,3	0,398
	Опыт [100]	100	0,334–0,521
Аморфное $85,59 \text{ ат нм}^{-3}$ $81,47 \text{ ат нм}^{-3}$ $77,78 \text{ ат нм}^{-3}$	Модель [83]	3,8	0,246
		15	0,292
		22	0,297

Для ОЦК и ГЦК железа расчетная энергия активации E хорошо согласуется с экспериментальной. Это согласие указывает на адекватность выбранного потенциала взаимодействия железо–водород. Для моделей аморфного железа величина E немного возрастает с уменьшением плотности моделей. Для предэкспоненциального множителя расхождение с опытом для кристаллов достигает порядка величины. Оно обусловлено трудностью вычисления периода колебаний атома водорода в окрестности основных состояний [83]. Расчетные коэффициенты диффузии водорода в аморфном железе лежат между

значениями для ОЦК и ГЦК железа. Этот вывод аналогичен результату, полученному в разделе 5.1 для самодиффузии в однокомпонентных системах.

5.3. Диффузия углерода по междоузлиям аморфного железа

В работе [106] был проведен расчет коэффициента диффузии углерода по междоузлиям модели аморфного железа и было принято, что атомы примеси при диффузии проходят через туннели между тройками соседних атомов растворителя. Зная потенциал взаимодействия примесь–растворитель, можно рассчитать высоты активационных барьеров и методом Монте-Карло определить диффузионную подвижность. Оказалось, что в этом приближении выполняется закон Аррениуса, причем расчетные коэффициенты диффузии углерода оказались выше, чем для ГЦК железа (при 500 К — примерно в 60 раз).

6. Локальные неоднородности аморфной структуры и проблема "дефектов". Вакансии ("поры") в аморфных системах. Вакансионный механизм диффузии в аморфных металлах

На начальном периоде исследований возможность существования достаточно устойчивых крупных пор в аморфных телах (и в моделях аморфных тел) считалась маловероятной. Так, авторы [107, 108] обнаружили, что после удаления одного или нескольких атомов из модели аморфного тела с потенциалом Леннард-Джонса и последующей молекулярно-динамической или статической релаксации объем пустот почти рассасывается. Однако при моделировании системы ковалентного характера (с трехчастичным потенциалом Китинга, предложенным для аморфных тетраэдрических полупроводников типа кремния) поры были довольно устойчивы. Впоследствии было показано, что размеры и устойчивость пор зависят от межчастичного потенциала и локального окружения поры. Впрочем, уже на иллюстрациях к работе [109] после статической релаксации модели аморфного железа с потенциалом Джонсона можно обнаружить хорошо определенную крупную пору. Вскоре методом позитронной аннигиляции, а затем и методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и электронной микроскопии в реальных АМС были экспериментально обнаружены микропоры, аналогичные вакансиям в кристаллах (см., например, [110–113]). Эти "квазивакансии" могут объединяться в кластеры [114]. Анализ зависимости коэффициентов диффузии от гидростатического давления показал, что активационный объем этих пор примерно равен атомному объему [115]. Некоторые данные свидетельствуют о том, что при деформации АМС число микропор ("квазивакансий") увеличивается (например, для АМС $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ [116] и $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ [117]), а при нагревании их число может уменьшаться в связи с процессами залечивания дефектов [118]. Микропоры могут порождать микротрещины в аморфном сплаве, что существенно влияет на его свойства [119]. Залечивание микропор в процессе структурной релаксации приводит обычно к небольшому сжатию тела, называемому "выходом свободного объема". Что касается данных по влиянию структурной релаксации на микропоры, то они довольно противоречивы, поскольку

эта релаксация влияет и на топологический, и на химический ближний порядок.

Анализ пор в аморфной структуре проводят обычно на атомных моделях, рассчитывая радиусы жестких сфер, которые можно вложить в модель без пересечения с атомными сферами [120, 121]. При этом получают распределение пор по радиусам. В [120, 121] были исследованы модели плотной упаковки жестких сфер, а также этой системы после ее релаксации с парными потенциалами Леннард-Джонса или Морзе. Поведение неоднородностей типа пор в аморфной структуре исследовано в [122] для моделей "канонических структур", построенных с парными потенциалами (28). В этой работе определяли максимальное значение расстояния от точки пространства внутри модели до ближайшего атома. Это расстояние (в единицах $d = (V/N)^{1/3}$, где N — число частиц в объеме V) немного увеличивается с ростом жесткости потенциала — от 0,827 при $m = 4$ до 0,886 при $m = 16$. Для модели жестких сфер получено 0,884. Это означает, что пора максимального размера имеет диаметр около 0,66 радиуса сферы.

В моделях аморфного железа с парным потенциалом Пака–Доямы максимальные радиусы пор составляли 65–70 пм [10]. При структурной релаксации модели они немного уменьшались. Пory с радиусом свыше 80 пм исчезают в процессе НСР и поэтому могут считаться устраняемыми дефектами структуры аморфного железа. Уменьшение максимального радиуса пор при структурной релаксации обнаружено и в модели аморфного сплава $\text{Fe}_{70}\text{V}_{30}$ [10].

В [48, 123] исследованы поры в моделях аморфного железа с потенциалом Пака–Доямы (686 частиц в основном кубе, плотность $85,49 \text{ атнм}^{-3}$, энергия системы от $-1,371$ (модель А) до $-1,385 \text{ эВ ат}^{-1}$ (модель В)). Модели были построены методом НСР и затем некоторые из них отжигались при 300 и 500 К методом Монте-Карло. Размер поры определяли описанным выше методом, радиус атома железа приняли равным 131 пм. В модели А обнаружено 146 пор с радиусом больше 40 пм. Из них 14 пор имели радиус больше 60 пм, а самая крупная пора — радиус 82 пм. В наиболее устойчивой модели было всего 4 поры с радиусом свыше 60 пм. Крупные поры являются неустойчивым элементом структуры и их удаление при структурной релаксации (в результате отжига методом Монте-Карло при 300 и 400 К) приводит к понижению энергии системы. В процессе релаксации размеры отдельных пор изменяются как в меньшую, так и в большую сторону, причем первоначальное сужение может смениться расширением и наоборот, что является следствием коллективных перемещений атомов. Теоретически возможно и термически активируемое образование крупных пор с радиусом свыше 80 пм, однако за время компьютерного эксперимента такое явление не наблюдалось из-за малой его вероятности. Полученные в [123] распределения пор по размерам показаны на рис. 7.

Дефекты типа пор можно найти и в моделях аморфных сплавов, особенно таких, где размеры атомов компонентов сильно различаются. Например, в моделях аморфного Fe_2Tb , построенных при $T = 0 \text{ К}$ методом НСР, объем многогранников Вороного для атомов железа составил $0,0153 \pm 0,0034 \text{ нм}^3$, а для атомов тербия $0,0243 \pm 0,0011 \text{ нм}^3$ [124]. Сравнение с однокомпонентными аморфными системами показывает, что раз-

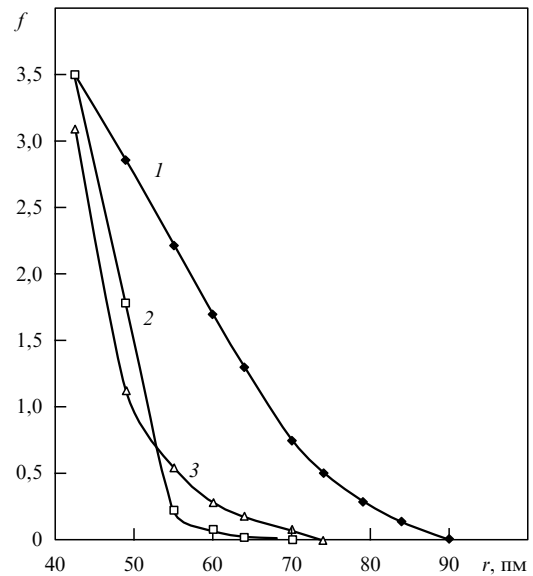


Рис. 7. Распределение пор по размерам в модели жидкого железа при 1900 К (1) и в моделях аморфного железа с энергиями $-1,371$ (2) и $-1,393 \text{ эВ ат}^{-1}$ (3) [122].

брос объемов МВ и их степени сферичности в случае аморфного сплава Fe_2Tb гораздо больше. Если принять радиусы атомов Fe и Tb равными 124 и 178 пм, то при абсолютном нуле температуры максимальный радиус поры в модели составит 134 пм. Всего в модели было найдено 24 поры с радиусами более 100 пм. Самая крупная пора могла бы вместить без искажения не только такие примесные атомы, как H, C, O, N, B, P, Si, но даже атомы Fe, Co и Ni. Фактически такая пора является вакансией для атомов железа. Появление таких крупных пор типа вакансий в моделях аморфных сплавов уже наблюдалось ранее для системы Fe–V [125].

Аналогичные расчеты распределений пор проведены в [126] для моделей аморфных сплавов Co–P. Здесь построены распределения по числу пор, окружающих данный атом, и по суммарному объему этих пор. Оказалось, что количество крупных пор, окружающих атом фосфора, значительно больше, чем количество крупных пор, окружающих атом бора (меньший по размеру). Кроме того, количество крупных пор, окружающих атом кобальта в сплавах Co–P, больше этого числа в сплавах Co–V. Число крупных пор возрастает с увеличением концентрации фосфора.

В [127] исследовали методом молекулярной динамики распределения пор по размерам в моделях аморфного $\text{Ni}_{81}\text{V}_{19}$ при температурах выше и ниже температуры стеклования. С ростом температуры концентрация крупных пор (имеющих 7 и более соседей) увеличивается, а число небольших пор (6 и менее соседей) убывает, распределение пор по размерам уширяется. Крупные поры могут образовываться путем слияния мелких пор и являются катализаторами диффузии по кооперативному механизму.

В [123] определили понятие вакансии в аморфной фазе как пору, способную к неоднократному обмену местами с соседними атомами. Профиль потенциала при переходе атома в соседнюю пору модели аморфного железа имеет вид активационного барьера только в случае пор с радиусом более 80 пм. В модели А (см. выше) была

найдена только одна такая пора. Если после обмена местами атома и такой поры провести статическую релаксацию, то атом и пора остаются на новых местах. В остальных случаях (при $R < 80$ пм) перемещенный атом при статической релаксации возвращается на прежнее место. Следовательно, в аморфном железе поры с $R < 80$ пм не могут играть роль вакансий.

Для дальнейшего исследования вакансий в моделях аморфного железа создавали одновременно несколько пор путем удаления определенных атомов, отстоящих друг от друга не менее чем на 0,5 нм. Затем проводили статическую релаксацию. При этом образовывались поры с радиусом от 60 до 110 пм. Анализ профилей потенциальной энергии показал, что нормальные активационные барьеры наблюдаются лишь у пор с радиусом свыше 80 пм. Таким образом, критический радиус 80 пм одинаков как для естественных, так и для искусственно созданных пор. Высоты активационных барьеров для атомов, окружающих крупные поры, колеблются в пределах 0,4–2,7 эВ. Наименьший барьер для каждой поры не превышает 1,4 эВ [123].

Если после обмена местами с соседним атомом пора, имевшая радиус свыше 80 пм, будет иметь снова радиус больше 80 пм, то она способна к новому обмену местами, т.е. является вакансией и при обмене местами не исчезает. Однако моделирование в [123] показало, что часто после обмена местами вакансия исчезает ("рассасывается"), т.е. попадает в "сток". Концентрация "стоков" определяет среднее число прыжков, которое вакансия может сделать до своего исчезновения, т.е. до превращения в обычную небольшую пору.

Концентрацию стоков находили в [123] прямым подсчетом числа узлов, в которых искусственно созданные вакансии исчезали при обмене местами с атомом. Для исследованных моделей атомная доля стоков уменьшалась с понижением энергии моделей (т.е. с ростом их устойчивости) от 0,53 до 0,125. Замечено, что вакансии часто исчезают в тех местах, где рядом находится атом с повышенной (алгебраически) энергией взаимодействия с соседями.

Если концентрация стоков равна α , то вероятность сделать ровно n прыжков и после этого исчезнуть равна $w_n = (1 - \alpha)^n \alpha$. Среднее число прыжков вакансии до ее исчезновения равно

$$n_{\text{ав}} = \frac{\sum_1^{\infty} n w_n}{\sum w_n} = \frac{1}{\alpha}. \quad (31)$$

Поэтому в наиболее устойчивой модели В вакансии до исчезновения могла сделать в среднем 8 прыжков.

В работе [128] была исследована самодиффузия железа в аморфной модели размером 686 частиц. Из модели поочередно извлекали какой-либо атом, проводили статическую релаксацию и снова определяли энергию системы. Рассчитаны высоты активационных барьеров при переходе соседних атомов в пору. В результате было получено выражение для вакансионного коэффициента самодиффузии в аморфном железе в виде $D = 5,8 \times 10^{-3} \exp(-177,4 \text{ кДж}/RT) \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. При 500 К $D_{\text{Fe}} = 8,1 \times 10^{-20} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (компьютерный расчет). Опытные данные для сплава $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{14}\text{B}_6$ имеют сильный разброс. При температуре 500 К $D_{\text{Fe}} = 9,5 \times 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (данные [129]) и $4,5 \times 10^{-18} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ (данные [130]). Превышение опытных данных над расчетными обусло-

влено, вероятно, присутствием в исходном аморфном сплаве неравновесных вакансий или участием иных механизмов диффузии.

В итоге в [48, 123] была предложена следующая схема диффузии в аморфном теле по вакансионному механизму. Сначала в результате термической флуктуации возникает крупная пора, обладающая свойствами вакансии. Затем она диффундирует, меняясь местами с соседними атомами и делая в среднем $1/\alpha$ прыжков. После этого вакансия попадает в сток и превращается в сравнительно небольшую пору, не принимающую участия в процессах обмена мест.

В случае кристаллических тел, быстро закаленных от высоких температур, фактическая концентрация вакансий может быть гораздо выше равновесной. В аморфных же металлах неравновесные вакансии (крупные поры) гибнут на стоках уже через несколько прыжков. Поэтому весьма вероятно, что они могут проявить себя лишь на начальных этапах процесса диффузии, а именно при структурной релаксации. В дальнейшем остаются преимущественно равновесные вакансии, возникающие при термической активации. Стоки также могут генерироваться флуктуационно.

Существенно, что в моделях аморфных структур образуется агрегация одиночных пор в более крупные образования, состоящие из 10 и более пор [131–134]. В [134] при построении многогранников Вороного и анализе пор явно учитывали различие размеров атомов компонентов — шаров. На компьютерной модели жестких сфер было рассчитано распределение "радиусов проходов" R_b , т.е. радиусов шара, который может пройти вплотную между соседней тройкой шаров модели. Наличие больших R_b указывает на присутствие больших пор. "Окрашивая" связи сетки Вороного, начиная с тех, которые имеют наибольшие значения радиуса прохода, можно в итоге получить перколяционный кластер. Все окрашенные связи будут при этом иметь радиусы проходов, не меньшие определенной величины R_c , достигнутой на момент появления перколяции. По всем этим связям сетки, включая путь сквозь образец по перколяционному кластеру, можно провести пробную сферу с радиусом $\leq R_c$. В [134] найдено, что с увеличением разницы радиусов атомов проницаемость системы возрастает, хотя коэффициент упаковки остается примерно одинаковым. Это связано с тем, что наличие крупных атомов-шаров приводит к образованию более крупных пор.

В работах [68, 135] исследовали поведение вакансий в аморфных глобулах размером 1600 атомов с парным потенциалом Леннард-Джонса и изучали миграцию вакансий методом Монте-Карло. Обнаружен большой разброс высот активационных барьеров для перехода атома в соседнюю вакансию. В процессе самодиффузии вакансии предпочитает двигаться вдоль путей с минимальными барьерами.

Поведение вакансий в аморфной фазе с парным потенциалом Леннард-Джонса анализировали также в работе [136]. Энергии образования и высоты активационных барьеров имеют широкие распределения. По расчетам [136] коэффициент вакансионной самодиффузии в аморфной фазе может быть больше, чем в кристалле с тем же парным потенциалом, примерно в 10^5 раз.

В работах [137, 138] исследовано методом молекулярной динамики (864 или 10 976 атомов в основном кубе,

температура 0–10 К) поведение вакансионно-подобных дефектов в стеклах с потенциалом Леннард-Джонса. Из аморфной системы извлекали атом и проводили релаксацию системы. Здесь также, аналогично работам [48, 123], обнаружены три возможных пути развития событий: 1) релаксация окружающей области с сохранением вакансии; 2) прыжок одного из соседних атомов в вакансию, сопровождающийся перестройкой первой координационной сферы вокруг бывшей вакансии; 3) захлопывание вакансии с выходом ее свободного объема на поверхность стекла. Исход события не был связан определенным образом ни с уровнем локальных сдвиговых напряжений, ни со степенью икосаэдричности ближайшего окружения вакансии, однако низкое локальное давление и высокая степень сферичности окружения, видимо, стабилизируют вакансию. Захлопыванию способствуют высокое локальное давление и низкая сферичность. Независимо от размера системы в целом наблюдалось захлопывание вакансии примерно в 25 % случаев выбора узла (это были "стоки" вакансии), в 10–30 % случаев вакансия оставалась устойчивой, а в остальных случаях происходил прыжок одного из соседних атомов в вакансию. Впрочем, иногда наблюдались и промежуточные случаи, не укладывающиеся в эту классификацию.

Согласно [138], вакансии могут возникать в тех узлах аморфной фазы, которые являются стоками, мигрировать к другим стокам и там исчезать и т.д. Для наглядности эти процессы моделировали в [138] путем обращения времени в МД-эксперименте после того, как вакансия захлопывалась после нескольких прыжков из начальной позиции. При этом удавалось восстановить в обратном порядке процесс миграции вакансии из исходного узла к стоку. В [138] рассчитали также распределения энергий образования вакансий и высот активационных барьеров в разных моделях. Например, при средней энергии образования вакансий 0,062 эВ наблюдалось распределение от 0,034 до 0,08 эВ. Энергия образования тем выше, чем ниже локальное давление. Объем устойчивых вакансий равен 35–80 % от объема, приходящегося на атом. Высота активационных барьеров составляла от 0,0055 до 0,118 эВ (0,067 эВ в ГЦК аргоне при 0 К), т.е. она может быть как гораздо больше, так и гораздо меньше, чем в кристалле. Энтропия образования вакансий была рассчитана по частотным спектрам; она изменяется для разных узлов от 2,1k до 8,0k (k — постоянная Больцмана) и тем меньше, чем больше изменение объема при образовании вакансии. Теплота образования вакансии пропорциональна изменению объема при ее образовании, причем коэффициент пропорциональности совпадает с его значением для ГЦК аргона.

Авторы [138] оценили коэффициенты самодиффузии в аморфном аргоне, принимая, что влияния распределения энергий основных и переходных состояний компенсируют друг друга. В этом случае отношение коэффициентов самодиффузии в аморфном и кристаллическом состояниях равно

$$\frac{D_{\text{am}}}{D_{\text{cryst}}} = \exp\left(\frac{\Delta S_f}{k}\right) \exp[-(\Delta H_f + \Delta H_{\text{act}})], \quad (32)$$

где ΔS_f , ΔH_f и ΔH_{act} — разности между энтропиями образования, теплотами образования и энергиями активации вакансии в аморфной фазе и в кристалле. Такой упрощенный подход дает для аргона при 25 К отношение

$D_{\text{am}}/D_{\text{cryst}} \cong 10^8$, что соответствует наблюдаемым величинам для металлических стекол при $T \cong T_m/3$.

Итак, в рассмотренных выше работах показано, что в неупорядоченных системах типа аморфных металлических сплавов возможен квазивакансионный механизм диффузии, который осуществляется путем активированного образования пор (квазивакансий) и дальнейшего обмена их местами с соседними атомами. Отличие от вакансионного механизма в кристаллах состоит в том, что а) крупные поры возникают в особых, дефектных в структурном отношении позициях (источниках) путем термической или иной активации; б) квазивакансии имеют неодинаковые размеры; в) поры с размером меньше критического теряют способность к миграции; г) захлопывание квазивакансии происходит не на макроскопических дефектах, как в кристалле, а в дефектных участках аморфной структуры — стоках вакансий; д) существует "средняя длина свободного пробега" квазивакансии до ее захлопывания, определяемая концентрацией стоков. В результате термических флуктуаций источники и стоки могут возникать в различных местах системы.

7. Моделирование диффузии в рыхлых системах

Как уже отмечалось выше, при построении моделей аморфных или жидких веществ с участием ковалентной связи (например, Si, Ge, CdTe и т.п.) применяются трехчастичные потенциалы, включающие не только расстояния между частицами, но и валентные (азимутальные) углы в треугольниках, образованных тройками ближайших соседей.

Следует иметь в виду, что включение потенциала типа Стиллинджера–Вебера не приводит к автоматическому построению ковалентной аморфной модели. Например, практически невозможно построить такую модель, исходя из случайного начального расположения атомов в основном кубе. Это связано с тем, что в окончательном состоянии требуется получить почти для всех частиц координационное число 4. Поэтому при построении ковалентных моделей решающую роль играет начальное расположение, которое обычно выбирают упорядоченным и затем релаксируют тем или иным образом. При моделировании жидкой фазы трехчастичные добавки мало существенны, так как координационные числа в жидком состоянии у веществ типа кремния заметно выше четырех и структура трехчастичной добавки в потенциал не соответствует топологии реальной системы.

Для реальных рыхлых структур характерно наличие значительного числа внутренних полостей (пор), соединенных между собой каналами, которые могут играть роль путей быстрой диффузии. Например, опыт показывает, что примеси Au в аморфном Ge и Pt в a-Si диффундируют при 673–923 К по междоузлиям. Они могут при этом захватываться ловушками различной глубины [139], аналогично случаю диффузии водорода (см. раздел 5.2). Наличие крупных пор характерно и для моделей ионных и ковалентных некристаллических систем.

Распределение пор по размерам в моделях аморфного кремнезема, построенных методом Монте-Карло, рассчитано, например, в [140]. В ионных молекулярно-

динамических моделях стекла SiO_2 размером 3000 атомов в основном кубе найдено $3,1 \times 10^{21}$ пор см^{-3} , способных вместить атом гелия радиусом 1,28 Å, и $1,8 \times 10^{21}$ пор см^{-3} , способных вместить атом неона радиусом 1,38 Å [141] (в кристалле β -кристобалита имеется $2,18 \times 10^{22}$ пор см^{-3} радиусом 1,62 Å на атом). В [142] подробно исследовали форму пор в моделях SiO_2 (648 частиц), построенных с учетом трехчастичного взаимодействия. Обнаружен эффект группировки пор в более сложные "ветви" нерегулярной формы размером в 10–20 пор, хотя большинство пор являются одиночными. Пересекаясь между собой, ветви образуют "дерево". Расстояние между концами длинных ветвей (содержащих свыше трех пор) растет в зависимости от числа пор в ветви по степенному закону с показателем около 0,82. Форма самых длинных цепей близка к линейной. Очевидно, характер расположения пор существен с точки зрения механизма диффузии (наличие путей легкой диффузии, перколяционный аспект и т.д.). Заполнение этих полостей атомами He, Li или Na может резко менять форму первого резкого пика ("предпика") структурного фактора кремнезема [143].

Имеется сравнительно мало компьютерных данных относительно механизмов диффузии в моделях рыхлых некристаллических систем. Молекулярно-динамические расчеты показывают, что в области равновесной жидкости коэффициенты самодиффузии частиц в ионных моделях и моделях жидкого кремния и германия составляют по порядку величины $10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$ и больше, но при охлаждении быстро убывают до минимальных значений, еще поддающихся определению (порядка $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$), а затем практически обращаются в нуль. Такой результат получен, например, для KCl и ZnCl_2 [42]. Ионы небольшого размера (Li^+) диффундируют быстрее более крупных [144]. Несмотря на кооперативный механизм диффузии в моделях жидких оксидов, в [145] температурная зависимость коэффициентов самодиффузии ионов в SiO_2 , V_2O_5 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ и BeF_2 описывалась формулой Аррениуса с энергиями активации, близкими к экспериментальным.

В моделях щелочных силикатных стекол, построенных методом молекулярной динамики, удается обнаружить предпочтительные пути миграции довольно подвижных ионов Na^+ , K^+ и др. через туннели, образованные перекрывающимися порами между тетраэдрическими группами SiO_4 [146, 147]. В реальных сложных силикатных стеклах конкуренция между ионами различных щелочных металлов приводит к появлению аномалий диффузионной подвижности и связанной с ней электропроводности стекол — минимумов на концентрационной зависимости ("полищелочной эффект"). Например, в стеклах $x\text{Li}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ проводимость проходит через минимум при $x = 0,5$ [148]. При высоких температурах полищелочной эффект подавляется, видимо, в связи с более легкой релаксацией анионов. Метод молекулярной динамики позволяет воспроизвести на моделях полищелочной эффект при введении определенных потенциалов межйонного взаимодействия [146, 147].

Для ионных и ионно-ковалентных систем характерно образование крупных комплексных ионов (типа SiO_4^{4-} в силикатах), которые в силу своей высокой устойчивости могут диффундировать в расплаве как одно целое. Например, при моделировании переноса ионов в распла-

вах систем криолит– Al_2O_3 [149] и CaF_2 – Al_2O_3 [150] во внешнем электрическом поле обнаружено увлечение ионов алюминия окружающими ионами кислорода к аноду в первом случае и обратный эффект во втором. Направление миграции в поле определяется строением и степенью устойчивости первых координационных сфер вокруг ионов. Наиболее долгоживущими оказываются пары Al–O, а в отсутствие частиц кислорода — пары Al–F. При добавлении оксида алюминия к фториду ионы кислорода вытесняют фтор из первой координационной сферы иона алюминия, и ионы фтора теряют способность увлекать с собой частицы алюминия в процессе переноса.

8. Заключение

Итак, выше обсуждены результаты компьютерных исследований диффузионных процессов в неупорядоченных системах, полученные для двух основных механизмов — кооперативного (дрейфового) и активационного. В случае первого из них можно с хорошей точностью (с ошибкой порядка процентов) рассчитать коэффициенты самодиффузии частиц системы, зная потенциалы межчастичного взаимодействия. Наибольшую сложность представляет здесь расчет самих потенциалов. Кооперативный механизм удается детально проанализировать в области коэффициентов диффузии свыше $10^{-6} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$, а при меньших значениях D метод молекулярной динамики оказывается мало полезным. Изучение больших моделей размером 10^4 – 10^6 частиц, возможно, позволит продвинуться в область коэффициентов $D \sim 10^{-8}$ – $10^{-9} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$. Исследование этого механизма при еще больших переохлаждениях требует иных теоретических подходов и алгоритмов расчета.

Основные вопросы, связанные с активационным механизмом диффузии по междоузлиям и вакансионным (или квазивакансионным) механизмом в плотных неупорядоченных системах, выглядят проработанными достаточно полно. Главным фактором является наличие распределений энергии основных и переходных состояний. Эти распределения в принципе могут быть рассчитаны, если известны потенциалы межчастичного взаимодействия. Зная эти распределения, можно вычислить среднее время пребывания в узле и фактор корреляции, а по ним — коэффициент самодиффузии компонента. Можно найти и спектр энергий активации, играющий главную роль в процессах структурной релаксации. Таких расчетов опубликовано пока еще недостаточно.

Следует иметь в виду, что атомные модели аморфных металлов, которые имеют сравнительно небольшие размеры (тысячи частиц), могут быть неадекватны при описании так называемого среднего порядка (с масштабом длины в несколько нанометров или в десятки нанометров), который часто наблюдается в аморфных сплавах, проявляясь в виде особенностей малоугловой области структурного фактора. Для исследования диффузионных процессов на таких масштабах требуются модели АМС размерами в десятки тысяч атомов, что, впрочем, уже сейчас посильно компьютерам средней мощности.

Структура рыхлых неупорядоченных систем — ковалентных, ионных, с промежуточным типом связи — и механизмы диффузии в них выглядят более разнообразно, чем в случае металлических сплавов. Проведен-

ные исследования указывают на важную роль наличия внутренних полостей (пор), их распределения по размерам, характера их перекрытия, образования легких путей диффузии, взаимного влияния быстро диффундирующих ионов и т.д. Значительно менее ясно поведение частиц, образующих малоподвижный каркас и связанных либо прочными ковалентными связями (как в аморфном кремнии), либо сильным кулоновским взаимодействием (как в кремнезем). Методы теоретического анализа диффузионных процессов в таких системах разработаны относительно мало. Однако и в этом случае основными механизмами диффузии оказываются кооперативный (в жидком состоянии) и активационный (в стеклообразном состоянии). Как и в случае плотных систем, переход от одного из них к другому происходит в области коэффициентов диффузии (температур), не поддающейся прямому исследованию методом молекулярной динамики.

Список литературы

- Raetzke K, Huepfe P W, Faupel F *Key Eng. Mater. (Amorphous Metallic Materials)* **81–83** 579–582 (1993)
- Murata M, Mizoguchi T *Key Eng. Mater. (Amorphous Metallic Materials)* **81–83** 297–302 (1993)
- Bottiger J, Chechevin N G, Karpe N, Krog J P *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **85** (1–4) 206–215 (1994)
- Mehrer H, Rummel G *Diffus. Amorphous Mater.*, in Proc Int. Symp. 1993 (Eds H Jain, D Gupta) *Miner. Met. Mater. Soc.* (Publ. 1994) p. 163–176
- Лариков Л Н *Металлофизика* **15** (4) 54 (1993)
- Лариков Л Н *Металлофизика* **15** (8) 3 (1993)
- Бокштейн Б С, Карпов И В, Клиггер Л М *Изв. вузов. Черн. мет.* **11** 87 (1985)
- Методы Монте-Карло в статистической физике* (Под ред. К Биндера) (М.: Мир, 1982)
- Хеерман Д В *Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике* (М.: Наука, 1990)
- Белашенко Д К, Томашпольский М Ю *Изв. АН СССР. Металлы* (6) 137 (1987)
- Полухин В А, Ватголин Н А *Моделирование аморфных металлов* (М.: Наука, 1985)
- Валуев А А, Норман Г Э, Подлипчук В Ю "Метод молекулярной динамики: теория и приложения", в сб. *Математическое моделирование. Физико-химические свойства вещества* (Под ред. А А Самарского, Н Н Калиткина) (М.: Наука, 1989)
- Белашенко Д К *Успехи химии* **66** 811 (1997)
- Полухин В А, Ухов В Ф, Дзугутов М М *Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов* (М.: Наука, 1981)
- Белашенко Д К *Структура жидких и аморфных металлов* (М.: Металлургия, 1985)
- Ватголин Н А, Кибанова Е А, Полухин В А *Доклады РАН* **356** 57 (1997)
- Holender J M, Morgan G J *J. Phys.: Cond. Matter* **3** 7241 (1991)
- Nakano A, Kalia R K, Vashishta P *J. Non-Cryst. Solids* **171** (2) 157 (1994)
- Car R, Parrinello M *Phys. Rev. Lett.* **55** 2471 (1985)
- Kresse G, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 29
- Costa Cabral B J, Martins J L, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 143
- Kresse G, in *6th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM6). Praha, Aug. 29–Sept. 2 1994*. Abstracts, p. 107
- Seifert K, Hafner J, Kresse G, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 64
- Yonezawa F, Tanikawa H, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 43
- Costa Cabral B J, Cordeiro M N D S, Telo da Gama M M *J. Phys.: Cond. Matter.* **3** 5615 (1991)
- Costa Cabral B J, Martins J L, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 144
- Kirchhoff F, Holender J M, Gillan M J, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 15
- Pusztai L, Svab E *J. Phys.: Condens. Matter* **5** 8815 (1993)
- Lamparter P, Steeb S *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 578 (1995)
- Pusztai L, Gereben O *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 640 (1995)
- Mendelev M I, Belashchenko D K, Ishmaev S N *J. Non-Cryst. Solids* **205–207** 888 (1996)
- Mendelev M I *J. Non-Cryst. Solids* **223** 230 (1998)
- Белашенко Д К *Металлы* (4) 101 (1998)
- Navarra G et al., in *6th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM6). Praha, Aug. 29–Sept. 2 1994*. Abstracts, p. 197
- Woodcock L V *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* **72** 1667 (1976)
- Angell C A, Clarke J H R, Woodcock L V *Adv. in Chemical Physics* (Eds I Prigogine, S A Rice) Vol. 48 (New York: Wiley, 1981) p. 397
- Tsuneyuki S, in *Molecular Dynamics Simulations* (Springer Series in Solid-State Sciences, 103, Ed. F Yonezawa) (Berlin: Springer-Verlag, 1992) p. 78
- Tsuneyuki Sh, Matsui Y *Phys. Rev. Lett.* **74** 3197 (1995)
- Swalin R A *Acta Met.* **7** 736 (1959)
- Mathiak G, Griesche A, Kraatz K H, Froberg G, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 126
- Kimura M, Yonezawa F "Computer Glass Transition", in *Topological Disorder in Condensed Matter. Proc. 5th Taniguchi Int. Symp., Shimoda, Japan, Nov. 2–5, 1982* (Eds F Yonezawa, T Ninomiya) (Berlin e.a., 1983) p. 80
- Woodcock L V, Angell C A, Cheeseman P J *Chem. Phys.* **65** 1565 (1976)
- Павлов В В О "кризисе" кинетической теории жидкости и затвердевания (Екатеринбург: Изд. УГГГА, 1997)
- Chen H S et al. *Appl. Phys. Lett.* **32** 461 (1978)
- Бокштейн Б С и др. *Физ. мет. и металловед.* **51** 561 (1981)
- Hivatari Y *J. Chem. Phys.* **76** 5502 (1982)
- Ахизер И А, Давыдов Л Н, Спольник З А "Сасомосогласованная модель стекол металл–металлоид" Препринт ХФТИ 87-36 (Харьков: ХФТИ АН УССР, 1987)
- Фам Кхак Хунг, Белашенко Д К, Нгуен Суан Ту *Изв. вузов. Черн. мет.* **11** 152 (1989)
- Фам Кхак Хунг, Белашенко Д К, Нгуен Суан Ту "Моделирование самодиффузии в аморфном железе", Деп. в ВИНТИ № 4211-B89 (189)
- Белашенко Д К *Физ. мет. и металловед.* **53** 1076 (1982)
- Белашенко Д К и др. *Изв. АН СССР. Металлы* (2) 57 (1986)
- Kijek M, Ahmadzadeh M, Cantor B, in *Proc. Int. Conf. Met. Glas.: Sci. and Technol., Budapest, 1980*. Budapest, **2**, 397 (1981)
- Белашенко Д К, Фам Кхак Хунг *Изв. вузов. Черн. мет.* **11** 89 (1986)
- Limoge Y, Bocquet J L *Phys. Rev. Lett.* **65** 60 (1990)
- Keller J U Z. *Naturf. A* **26** 1539 (1971)
- Haus J W, Kehr K W "Diffusion in regular and disordered lattices" *Phys. Rep.* **150** 263 (1987)
- Ахизер И А, Давыдов Л Н "О диффузии в неупорядоченных металлах", Препринт ХФТИ 89-16 (Харьков: ХФТИ АН УССР, 1989)
- Горбунов Д А, Клиггер Л М *Физ. мет. и металловед.* **61** 1084 (1986)
- Белашенко Д К, Фам Кхак Хунг *Физ. мет. и металловед.* **57** 1050 (1984)
- Синай Я Г *Теория вероятностей и ее применения* **27** 247 (1982)
- Обухов С П *Письма в ЖЭТФ* **39** 21 (1984)
- Zwanzig R *J. Stat. Phys.* **28** 127 (1982)
- Kehr K W, Richter D, Swendsen R H *J. Phys. F* **8** 433 (1978)
- Белашенко Д К, Фан Суан Хьен *Изв. вузов. Черн. мет.* **1** 94 (1988)
- Фам Кхак Хунг, Белашенко Д К, Нгуен Хьунг Хунг *Изв. вузов. Черн. мет.* **7** 153 (1989)

66. Фам Кхак Хунг, Белащенко Д К, Во Ван Хоанг *Иzv. вузов. Черн. мет.* **9** 153 (1988)
67. Фам Кхак Хунг, Белащенко Д К *Иzv. вузов. Черн. мет.* **1** 65 (1990)
68. Белащенко Д К, Фам Кхак Хунг *Иzv. вузов. Черн. мет.* **1** 149 (1983)
69. Kirkpatrick S *Rev. Mod. Phys.* **45** 574 (1973)
70. Белащенко Д К, Во Ван Хоанг *Иzv. вузов. Черн. мет.* **5** 54 (1990)
71. Limoge Y, Vocquet J L *Diffus. Defect Data A* **95–98** (Pt. 2) 1153 (1993)
72. Waseda Y *Prog. Mater.* **26** 1 (1981)
73. Rahman A J *Chem. Phys.* **65** 4845 (1976)
74. Gillan M J, Dixon M J *J. Phys. C* **13** 1901 (1980)
75. Dixon M, Gillan M J *J. Phys. C* **13** 1919 (1980)
76. Naruyama O, Asahi N, in *6th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM6)*. Praha, Aug. 29–Sept. 2 1994. Abstracts, p. 119
77. Ming Mao, Altounian Z, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 62
78. Csach K et al., in *9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ9)*. Bratislava, Aug. 25–30, 1996. Book of Abstracts, p. 124
79. Divinski S V, Larikov L N, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 169
80. Фам Хак Хунг "Моделирование диффузии в двухмерной неупорядоченной системе по кольцевому и обменному механизмам", Деп. в ВИНТИ № 4629-В89 (1989)
81. Фам Хак Хунг, Белащенко Д К, Нгуен Хью Хунг "Моделирование диффузии в неупорядоченных решетках", Деп. в ВИНТИ № 4628-В89 (1989)
82. Фам Хак Хунг, Белащенко Д К *Иzv. вузов. Черн. мет.* **3** 107 (1990)
83. Фам Кхак Хунг, Белащенко Д К *Иzv. АН СССР. Металлы* (3) 206 (1990)
84. Белащенко Д К *Физ. мет. и металловед.* **63** 665 (1987)
85. Белащенко Д К *Физ. мет. и металловед.* **60** 1076 (1985)
86. Stolz U et al. *J. Less-Common Met.* **103** (1) 81 (1984)
87. Nakamura K, Ber. Bunsenges *Phys. Chem.* **89** (1) 191 (1985)
88. Гриценко А Б, Андреев Л А, Белащенко Д К *Физ. мет. и металловед.* **67** 972 (1989)
89. Albertini L B, Rodrigues J A *Congr. Anu.-Assoc. Bras. Met. Mater* (1992)
90. Toth J et al. *J. Alloys Compd.* **23** (1–2) 334 (1995)
91. Hari P, Taylor P C, Street R A *J. Non-Cryst. Solids* **198–200** 52 (1996)
92. Dozier W D et al., in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Amorphous Silicon Technology-1992)* **258** 401 (1992)
93. Shinar R et al., in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Amorphous Silicon Technology-1992)* **258** 419 (1992)
94. Santos P V, Jackson W B, in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Amorphous Silicon Technology-1992)* **258** 425 (1992)
95. Greim O et al. *Solid State Commun.* **88** (8) 583 (1993)
96. Beyer W, Zastrow U *J. Non-Cryst. Solids* **164–166** 289 (1993)
97. Roth J A et al., in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Amorphous Silicon Technology-1993)* **297** 291 (1993)
98. Branz H M et al., in *Mater. Res. Soc. Symp. Proc. (Amorphous Silicon Technology-1993)* **297** 279 (1993)
99. Richards P M *Phys. Rev. B* **27** 2059 (1983)
100. Kirchheim R, Sommer F, Schluckebier G *Acta Metall.* **30** 1059 (1982)
101. Kirchheim R *Acta Metall.* **30** 1069 (1982)
102. Гриценко А Б, Белащенко Д К *Физ. мет. и металловед.* **65** 1045 (1988)
103. Гриценко А Б, Белащенко Д К, Косов И Н *Физ. мет. и металловед.* (2) 57 (1991)
104. Yamamoto R et al. *J. Phys. F* **8** L179 (1978)
105. Белащенко Д К, Гинзбург А С *ЖЭТФ* **115** 50 (1999)
106. Lancon F et al. *J. Phys. F* **15** 1485 (1985)
107. Bennett C H et al. *Philos. Mag. A* **40** 485 (1979)
108. Finney J L, Wallace J J *Non-Cryst. Solids* **43** 165 (1981)
109. Egami T, Maeda K, Vitek V *Philos. Mag. A* **41** 883 (1980)
110. Nasu T et al. "A positron annihilation study of the evolution of amorphization in Nb₃Sn by mechanical attrition", in *7th Int. Conf. on the structure of Non-Crystalline Materials (NCM7)*. September 15–19, 1997. Chia Laguna, Sardinia, Italy. Abstracts. p. 61
111. Немошкаленко В В и др. *Аморфные металлические сплавы* (Под ред. В В Немошкаленко) (Киев: Наукова думка, 1987)
112. Itoh F et al. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **199** (1/2) 323 (1982)
113. Vehanen A et al. *Phys. Rev. B* **29** 2371 (1984)
114. Kristiak J, in *9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ9)*. Bratislava, Aug. 25–30, 1996. Book of Abstracts, p. 9
115. Limoge Y *Mater. Sci. Forum.* **15/18** 517 (1987)
116. Akhtar D, Misra R D K *Scr. Metall.* **19** 1195 (1985)
117. De Hey P, Sietsma J, van den Beukel A, in *9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ9)*. Bratislava, Aug. 25–30, 1996. Book of Abstracts, p. 180
118. Kajcsos Zs et al., in *Proc. 6th Int. Conf. Positron Annihilation, Arlington, 1982* p. 601
119. Gleser A M, Betehtin V I, in *9th Int. Conf. on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ9)*. Bratislava, Aug. 25–30, 1996. Book of Abstracts, p. 176
120. Ahmadzadeh M, Cantor B J *Non-Cryst. Solids* **43** 189 (1981)
121. Finney J L *Proc. R. Soc. London Ser. A* **319** 479 (1970)
122. Белащенко Д К *Расплавы* **1** (3) 45 (1987)
123. Фам Хак Хунг, Белащенко Д К *Иzv. вузов. Черн. мет.* **5** 91 (1987)
124. Белащенко Д К, Голубенкова С В *Металлы* **2** 177 (1991)
125. Белащенко Д К, Гриценко А Б *Иzv. вузов. Черн. мет.* **7** 102 (1985)
126. Фам Хак Хунг и др. *Иzv. АН СССР. Металлы* (2) 118 (1998)
127. Van Ee L D, Thijsse B J, Sietsma J, in *7th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM7)*. September 15–19, 1997. Chia Laguna, Sardinia, Italy. Abstracts, p. 14
128. Фам Хак Хунг, Белащенко Д К, Нгуен Суан Ту *Иzv. вузов. Черн. мет.* **7** 172 (1987)
129. Shuehmacher J J, Guiraldenq P *Acta Metall.* **31** (12) 2043 (1983)
130. Valenta P et al. *Phys. Status Solidi B* **106** (1) 129 (1981)
131. Frost H J *Acta Metall.* **30** 889 (1982)
132. Медведев Н Н, Наберухин Ю И *Журнал структурной химии* **28** (3) 117 (1987)
133. Наберухин Ю И, Волошин В П, Медведев Н Н *Журнал физической химии* **66** 155 (1992)
134. Медведев Н Н *Доклады РАН* **337** 767 (1994)
135. Белащенко Д К, Фам Кхак Хунг *Иzv. вузов. Черн. мет.* **5** 165 (1981)
136. Delaye J M, Limoge Y *Diffus. Defect Data A* **95–98** (Pt. 2) 1181 (1993)
137. Delaye J M, Limoge Y *J. Phys. I* (Paris) **3** 2063 (1993)
138. Delaye J M, Limoge Y *J. Phys. I* (Paris) **3** 2079 (1993)
139. Frank W, Gustin W, Horz M, in *Liquid and Amorphous Metals. 9th Int. Conf. Chicago, USA, Aug. 27–Sept. 1 1995*. Theses, p. 75
140. Chan S L, Elliott S R *Phys. Rev. B.* **43** (5) 4423 (1991)
141. Mitra S K *Philos. Mag. B* **45** 529 (1982)
142. Taraskin S N, Elliott S R, Klinger M I *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 263 (1995)
143. Lee J H, Elliott S R *J. Non-Cryst. Solids* **192–193** 133 (1995)
144. Hirao K, Soga N *J. Non-Cryst. Solids* **84** 61 (1986)
145. Soules T J *Non-Cryst. Solids* **49** 29 (1982)
146. Balasubramanian S, Rao K J *J. Chem. Phys.* **97** 8835 (1993)
147. Huang Chengde, Cormack A N *Phys. Non-Cryst. Solids.*, in *7th Int. Conf., Cambridge, Aug. 4–9, 1991. London; Washington (DC), 1992*, p. 31
148. Yap A, Elliott S R, in *6th Int. Conf. on the Structure of Non-Crystalline Materials (NCM6)*. Praha, Aug. 29–Sept. 2 1994. Abstracts, p. 241
149. Белащенко Д К, Сапожникова С Ю *Журнал физической химии* **71** 1036 (1997)
150. Белащенко Д К, Сапожникова С Ю *Неорганические материалы* **33** 822 (1997)

Diffusion mechanisms in disordered systems: computer simulation**D.K. Belashchenko***Moscow Institute of Steel and Alloys**Leninskii prosp. 4, 117936 Moscow, Russian Federation**Tel. (7-095) 230-4667**Fax (7-095) 237-8007**E-mail: dkbel@bel.misa.ac.ru*

Computer simulation results on diffusion in metal and some of nonmetal amorphous materials are summarized. Methods for producing and analyzing disordered systems as well as for modeling diffusion processes in such systems are considered. Certain features of diffusion in disordered systems are demonstrated. Possible mechanisms of diffusion in amorphous metals are analyzed.

PACS numbers: **61.43.-j**, 61.43.Er, **66.30.-h**

Bibliography — 150 references

Received 25 February 1998, revised 15 June 1998