

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра теоретичної фізики імені академіка І. М. Ліфшиця

«Допущено до захисту»
Зав. Кафедри теоретичної фізики
імені академіка І. М. Ліфшиця
доц. Рашба Г. І.
« ____ » _____ 2025 р.

Оцінка « _____ »
Голова ЕК

« ____ » _____ 2025 р.

Махаринський Валентин Юрійович

**Зміни електричного опору аморфного металу при дифузії
та електроперенесенні водню.**

Кваліфікаційна робота на здобуття
освітнього ступеня «Бакалавр»
спеціальність 104 – «фізика та астрономія»
освітньо-професійна програма «Фізика»

Науковий керівник:
професор кафедри теоретичної фізики
імені академіка І. М. Ліфшиця
доктор фіз.-мат. наук
Гриб О. М.

Харків 2025

Анотація

Махаринський В. Ю. Зміни електричного опору аморфного металу при дифузії та електроперенесенні водню. – Рукопис.

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія» — Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025. — С. 36, Рис. 12.

Зміни структурного фактора (i , відповідно, електричного опору) при дифузії та електроперенесенні атомів водню в аморфних металах розраховані за допомогою чисельних методів. Вважається, що питомий електричний опір пропорційний структурному фактору. Розраховано коефіцієнт дифузії водню і швидкість електроперенесення з використанням просторових квазіодновимірних розподілів локальних змін структурного фактора при дифузії водню з нескінченно тонкого шару аморфного металу. Показано, що знак змін структурного фактора (i , відповідно, електричного опору) залежить від відношення подвійної величини хвильового вектора Фермі електронів до значення хвильового вектора, яке відповідає першому максимуму структурного фактора.

Ключові слова: аморфний сплав, водень, дифузія, електричний опір, структурний фактор.

Abstract

Makharynskyi V. Yu. «Changes of the resistance of the amorphous metal at diffusion and the electromigration of the hydrogen». – Manuscript.

Qualifying work for educational and qualification level – «Bachelor», direction of training 104 – “physics and astronomy”. — Kharkiv National V. N. Karazin University, 2025, — P. 36, Fig. 12.

Changes in the structure factor during the diffusion and electromigration of hydrogen atoms in amorphous metals are calculated using numerical methods. It is supposed that the electrical resistivity is proportional to the structure factor. The hydrogen diffusion coefficient and the velocity of electromigration are calculated using spatial quasi-one-dimensional distributions of local changes in the structure factor during the diffusion of hydrogen from an infinitely thin layer of an amorphous metal. It is shown that the sign of changes in the structure factor (and, accordingly, the electrical resistance) depends on the ratio of the double value of the Fermi wave vector of electrons to the value of the wave vector corresponding to the maximum of the first peak of the structure factor.

Keywords: amorphous metals, hydrogen, diffusion, electrical resistance, structure factor.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1 Електричний опір неупорядкованих металів.....	7
1.2 Застосування моделі Займана для опису електричного опору аморфних металів	11
1.3 Класична теорія дифузії та електроперенесення домішок в металах	12
1.4 Електроперенесення водню в металах	14
1.5 Постановка задачі.....	15
2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛІВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ	16
2.1 Інтегрування рівняння дифузії.....	16
2.2 Розрахунок коефіцієнту дифузії та швидкості електроперенесення.....	17
3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ	18
3.1 Розрахунки структурних факторів.....	18
3.2 Зміни структурного фактора при дифузії протонів.	21
3.3 Зміни електричного опору при дифузії протонів в полі деформацій, спричинених воднем.	27
3.4 Зміни електричного опору при електроперенесенні протонів.....	32
ВИСНОВКИ	34
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	35

ВСТУП

Дослідження дифузії та електроперенесення водню в аморфних металах та сплавах актуальні, тому що в цей час проводиться інтенсивний пошук матеріалів, які можна використати для збереження водню [1-7]. Для дослідження дифузії та електроперенесення в металах зазвичай використовуються виміри таких характеристик цих матеріалів, які змінюються при насиченні водню [3]. Електричний опір є однією з таких характеристик в кристалічних металах, оскільки питомий електричний опір змінюється при додаванні додаткових розсіювачів електронів (тобто, протонів). Однак, в аморфних металах і сплавах внесок додаткового розсіювання за рахунок протонів в питомий опір значно менше, ніж зміни опору, які визначені змінами структурного фактора завдяки розширенню структури, що вносять протони. Відомо, що основний внесок в електричний опір аморфного металу зумовлений розсіюванням електронів на структурному факторі [8-10]. Однак, величина структурного фактора при заданих параметрах металу залежить від коефіцієнту щільності упаковки [8, 9]. За наявності водню в металі коефіцієнт упаковки зменшується, і значення структурного фактора змінюється. Метою кваліфікаційної роботи є встановлення закономірностей змін електричного опору аморфних металів, насичених воднем, з часом, для визначення коефіцієнту дифузії водню та швидкості електроперенесення водню. В даній роботі враховуються такі зміни і моделюється розподіл змін структурного фактора вздовж квазіодновимірного «зразка» аморфного металу, частина якого насичена воднем. Моделюється дифузія протонів, і з розподілів структурного фактора розраховуються коефіцієнти дифузії та швидкості електроперенесення.

Об'єкт дослідження – кінетичні властивості аморфних металів та сплавів, насичених воднем.

Предмет дослідження – зміни електричного опору аморфних металів та сплавів з часом при дифузії та електроперенесенні водню.

Методи дослідження. Для визначення залежності питомого електричного опору аморфних металів та сплавів від концентрації водню при різних температурах був застосований метод розрахунків пружного та однофононного внесків в опір, оснований на чисельному інтегруванні рівнянь для структурного фактора в наближенні Перкуса-Йєвіка для твердих сфер [8, 11]. Для розрахунків просторових розподілів електричного опору аморфних металів в різні моменти часу при дифузії та електроперенесенні водню з заданими початковими умовами використано стандартний метод сіток інтегрування диференціальних рівнянь.

Робоча гіпотеза – залежність коефіцієнта упаковки аморфної структури від концентрації водню в аморфному металі в тих частинах аморфного металу, які насичені воднем.

В першому розділі роботи наведені основні результати теорії розсіювання електронів в аморфних металах, теорії дифузії та електроперенесення водню в металах. В другому розділі докладно описаний метод розрахунку структурних факторів, чисельне інтегрування рівняння дифузії та отримання коефіцієнтів дифузії та електроперенесення. В третьому розділі наведені результати розрахунків та обговорення результатів.

Особистий внесок автора кваліфікаційної роботи був вирішальним в проведенні розрахунків та в обробці результатів. В підрозділах 3.1 та 3.2 частково використовуються результати роботи автора та його наукового керівника [12], які були отримані під час проведення досліджень. Кваліфікаційна робота виконана на кафедрі теоретичної фізики фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Електричний опір неупорядкованих металів.

Нехай $I(\vec{k}_1, \vec{k}_2)$ – інтенсивність випромінювання, розсіяного з падаючого пучка частинок в стані $\Psi_{\vec{k}_1}(\vec{R})$ в стан $\Psi_{\vec{k}_2}(\vec{R})$, де \vec{k}_1 та \vec{k}_2 – імпульси падаючого та розсіяного пучка. Хвильову функцію можна записати у вигляді плоскої хвилі

$$\Psi_{\vec{k}_1}(\vec{R}) = e^{i\vec{k}_1\vec{R}}. \quad (1.1)$$

Нехай розсіювання пружне, тобто:

$$|\vec{k}_1| = |\vec{k}_2|. \quad (1.2)$$

Вектор \vec{k} , який з'єднує \vec{k}_1 і \vec{k}_2 , називається вектором розсіювання:

$$\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2. \quad (1.3)$$

Зразок грає роль потенціалу $U(\vec{R})$. Амплітуда розсіювання $U(\vec{k})$:

$$\langle \vec{k}_2 | U | \vec{k}_1 \rangle \equiv \frac{1}{V} \int \Psi_{\vec{k}_2}^* U(\vec{R}) \Psi_{\vec{k}_1} d^3\vec{R} = \frac{1}{V} \int U(\vec{R}) e^{i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{R}, \quad (1.4)$$

є водночас зображенням Фур'є потенціалу $U(\vec{R})$. Для пружного розсіювання інтенсивність дорівнює квадрату амплітуди:

$$I(\vec{k}) = |U(\vec{k})|^2. \quad (1.5)$$

Тобто, розподіл інтенсивності дифрагованого випромінювання дає міру спектральної густини потенціалу в неупорядкованій системі атомів. Представимо потенціал $U(\vec{R})$ у вигляді суми:

$$U(\vec{R}) = \sum_l u(\vec{R} - \vec{R}_l), \quad (1.6)$$

де u – атомний потенціал; \vec{R} – координата місця розсіювання фотонів; \vec{R}_l – координата ядра атома.

Підставляючи вираз (1.6) у (1.5), і враховуючи перетворення Фур'є (1.4), отримаємо

$$I(\vec{k}) = \left| \frac{1}{V} \int \sum_l u(\vec{R} - \vec{R}_l) e^{-i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{R} \right|^2 = \frac{1}{N} S(\vec{k}) \cdot |u(\vec{k})|^2, \quad (1.7)$$

де $S(\vec{k})$ – структурний фактор:

$$S(\vec{k}) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)}, \quad (1.8)$$

$u(\vec{k})$ – атомний форм-фактор:

$$u(\vec{k}) = \frac{N}{V} \int u(\vec{R}') e^{-i\vec{k}\vec{R}'} d^3\vec{R}'. \quad (1.9)$$

Атомний форм-фактор являє собою ймовірність розсіювання на одному атомі структури. Структурний фактор враховує взаємне розташування атомів. Це впливає з того, що $\vec{R}_i - \vec{R}_j$ є відстанню між атомами.

Отже, повертаючись до формули (1.7), можемо зробити висновок, що розсіювання будь-яких частинок на кристалічній або аморфній структурі (або в газі) дорівнює добутку двох членів.

Для газу $S(\vec{k})$ тотожно дорівнює одиниці для будь-якого \vec{k} . Для ідеального кристалу:

$$S(\vec{k}) = \sum_{i,j} \delta(i - j), \quad (1.10)$$

за умови $\vec{k} = \vec{k}_{зв}$, тобто у вузлах зворотної ґратки.

Розглянемо тепер аморфний матеріал. Нехай $\vec{R} = \vec{0}$, тоді, виділяючи діагональні члени в формулі (1.8) для яких $i = j$, отримаємо

$$S(\vec{k}) = 1 + \langle e^{i\vec{k}(\vec{R}_i - \vec{R}_j)} \rangle = 1 + n \int g(\vec{R}) e^{-i\vec{k}\vec{R}} d^3\vec{R}, \quad (1.11)$$

де $g(\vec{R})$ – бінарна функція розподілу атомів (радіальна функція розподілу), інтеграл береться по всьому об'єму кристала.

Оскільки розсіювання пружне, то $|\vec{k}|$ можна виразити через кут розсіювання ϑ :

$$k = 2k_1 \sin \frac{\vartheta}{2}. \quad (1.12)$$

Підставляючи цю залежність в (1.11), отримаємо:

$$S(k) = 1 + n \int_0^\infty g(R) \frac{\sin(kR)}{kR} 4\pi R^2 dR, \quad (1.13)$$

або, якщо позбутися сингулярності при $q = 0$:

$$S(k) = 1 + n \int_0^\infty h(R) \frac{\sin(kR)}{kR} 4\pi R^2 dR, \quad (1.14)$$

де $h(R) = g(R) - 1$ – повна кореляційна функція.

При великих значення R можна знайти обернене перетворення Фур'є функції (1.11), тоді $g(R)$ буде дорівнювати

$$g(R) = 1 + \frac{1}{8\pi^3 n} \int_0^\infty (S(k) - 1) \frac{\sin(kR)}{kR} 4\pi k^2 dk, \quad (1.15)$$

за умови, що $S(k) \rightarrow 1$ при $k \rightarrow \infty$.

В наближенні вільних електронів одноелектронне рівняння Шредінгера для власної функції Ψ_j , яка відповідає власному значенню енергії ε_j має вигляд:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(\vec{r})\right) \Psi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \Psi_j(\vec{r}), \quad (1.16)$$

де $U(\vec{r})$ – потенціальна енергія електрона в полі розсіювача (атома), визначена в будь-якій точці металу [13].

Розглянемо розв'язок рівняння (1.16) в зоні провідності з густиною станів $N(\varepsilon_F)$ на одиницю об'єму над рівнем Фермі. Введення густини електронних станів необхідно для опису відстаней між станами, які не є еквідистантними.

Позначимо через n концентрацію електронів. В наближенні вільних електронів хвильова функція, яка відповідає стану з імпульсом \vec{k}_1 , – це плоска хвиля: $|\vec{k}_1\rangle = (1/\sqrt{V})e^{i\vec{k}_1\vec{r}}$, де \sqrt{V} – об'єм металу. Нульовий рівень енергії (не збуджений потенціалом $U(\vec{r})$) електрона дорівнюватиме $\varepsilon_{k_1}^0 = \hbar^2 k_1^2 / (2m)$. Стани заповнені до $\varepsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / (2m)$. Енергія Фермі визначає радіус заповненої сфери в імпульсному просторі:

$$k_F = \sqrt[3]{3\pi n}. \quad (1.17)$$

Густина станів на рівні Фермі:

$$N(\varepsilon_F) = \frac{3n}{2\varepsilon_F}. \quad (1.18)$$

Кожному енергетичному стану на поверхні Фермі відповідає внесок в густина струму:

$$j_F = \frac{1}{m} e \hbar k_F. \quad (1.19)$$

Матричні елементи потенціалу $W(\vec{r})$:

$$\langle k_1 | U | k_2 \rangle = \frac{1}{V} \int U(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}_1 - \vec{k}_2)\vec{r}} d^3\vec{r} \equiv U(\vec{k}_1 - \vec{k}_2). \quad (1.20)$$

є компонентами Фур'є потенціалу $U(\vec{r})$.

Для ідеального кристала $U(\vec{k}_1 - \vec{k}_2) \neq 0$ при $\vec{k}_1 - \vec{k}_2 = \vec{g}$, де \vec{g} – вектор зворотної ґратки. Однак, якщо стани неупорядковані, то це правило порушується, і, відповідно, матричні елементи (1.20) стають не рівними нулю при будь-якому векторі розсіювання $\vec{k} = \vec{k}_1 - \vec{k}_2$.

Нехай $\bar{U}(\vec{r}) = U(0)$, тобто, нуль відрахунку енергії в рівняння Шредінгера (1.16) дорівнює середньому значенню потенціальної енергії. Знехтуємо також зміною порядку $|U|^2$ в густині станів. Будемо розраховувати переходи між станами, які описуються плоскими хвилями. Вони зумовлені недіагональними при $\vec{k}_1 \neq \vec{k}_2$ матричними елементами (1.20). Це розсіювання вільних електронів, яке зумовлене атомною неупорядкованістю, визначає кінетичні коефіцієнти (наприклад, електричний опір) [13].

Імовірність переходу за одиницю часу між станами $|\vec{k}_1\rangle$ та $|\vec{k}_2\rangle$ визначається «золотим правилом Фермі»:

$$L = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \vec{k}_1 | U | \vec{k}_2 \rangle|^2 \frac{1}{2} N(\varepsilon_F) \frac{1}{4\pi}, \quad (1.21)$$

Це явище розсіювання повністю аналогічно дифракції пучка частинок, який падає ззовні на систему атомів та іонів.

Нехай

$$U(\vec{r}) = \sum_i u(\vec{r} - \vec{R}_i), \quad (1.22)$$

де \vec{R}_i – місцезнаходження атома.

За аналогією до пункту 1.1 можемо записати:

$$|\langle \vec{k}_1 | U | \vec{k}_2 \rangle|^2 = \frac{1}{N} S(\vec{k}) |u(\vec{k})|^2, \quad (1.23)$$

де $S(\vec{k})$ – структурний фактор; $u(\vec{k})$ – форм-фактор або зображення Фур'є потенціальної енергії взаємодії з атомом $u(\vec{r})$.

За допомогою кінетичного рівняння Больцмана отримаємо вираз для електропровідності:

$$\sigma = \left| \frac{1}{\rho} \right| = \frac{1}{3} j_F^2 \tau N(\varepsilon_F), \quad (1.24)$$

де τ – величина, обернена до частоти розсіювання:

$$\frac{1}{\tau} = \int (1 - \cos\vartheta) L(\vartheta) d\Omega, \quad (1.25)$$

де ϑ – кут між векторами \vec{k}_1 і \vec{k}_2 .

Використовуючи залежність $k = 2k_F \sin(\vartheta/2)$, можемо перейти від інтеграла по тілесному куту (1.25) до інтегралу по k і після підстановки в (1.24) отримаємо вираз для електричного опору:

$$\rho_L = \frac{3\pi}{\hbar} \frac{1}{j_F^2} \frac{1}{N} \int_0^1 |u(\vec{k})|^2 S(\vec{k}) \cdot 4 \left(\frac{k}{2k_F}\right)^3 d\left(\frac{k}{2k_F}\right), \quad (1.26)$$

який називається формулою Займана.

1.2 Застосування моделі Займана для опису електричного опору аморфних металів.

Перепишемо формулу Займана (1.26) в змішаній формі [13, 14]:

$$\rho = \frac{12\pi\Omega_c}{e^2 \hbar v_\rho^2} \int_0^1 d\left(\frac{k}{2k_F}\right) \left(\frac{k}{2k_F}\right)^3 S^\rho(\vec{k}) \cdot |t(\vec{k})|^2, \quad (1.27)$$

де Ω_c – об'єм елементарної комірки в кристалічній ґратці; $S^\rho(\vec{k})$ – статичний структурний фактор електричного опору; $t(\vec{k})$ – t -матриця розсіювання.

T -матриця розсіювання виражається через поліноми Лежандра:

$$t(\vec{k}) = \frac{2\pi\hbar^3}{m\sqrt{2m\varepsilon_F\Omega_c}} \sum_l (2l+1) \sin\eta_l(\varepsilon_F) \cdot e^{i\eta_l(\varepsilon_F)} P_l(\cos\vartheta), \quad (1.28)$$

де $\eta_l(\varepsilon_F)$ – фазовий зсув.

Згідно апроксимації Нагеля [10], електричний опір пов'язаний зі структурним фактором наступним співвідношенням:

$$\rho(T) = \frac{30\pi^3\hbar^3}{\mu e^2 k_F^2 \varepsilon_F \Omega_c} \sin^2[\eta_l(\varepsilon_F)] \cdot (1 + [a(2k_F) - 1] e^{-2[W(T) - W(0)]}), \quad (1.29)$$

де

$$W(T) = \frac{3\hbar^2 k_F^2 T^2}{2\mu k_B \theta^3} \int_0^{\theta/T} \left(\frac{1}{e^z - 1} + \frac{1}{2} \right) z dz, \quad (1.30)$$

$$W(0) = \frac{3\hbar^2 k^2}{8\mu k_B \theta}. \quad (1.31)$$

Згідно моделі твердих тіл Перкуса-Євіка [8, 11], кореляційна функція такої системи може бути представлена у вигляді:

$$c(R) = -\frac{(1-2\eta)^2}{(1-\eta)^4} + \frac{6\eta(1+\eta/2)^2 R}{(1-\eta)^4 a} - \frac{\eta(1+2\eta)^2}{2(1-\eta)^4} \left(\frac{R}{\sigma}\right)^3, \quad (1.32)$$

де R – відстань від атома; σ – діаметр координаційної сфери; η – коефіцієнт щільності упаковки, який визначається формулою:

$$\eta = \frac{\pi}{6} \sigma^3 n, \quad (1.33)$$

де n – кількість атомів в одиниці об'єму. Бінарну функцію розподілу можна виразити через кореляційну функцію:

$$g_{12}(R) \approx c(R) + 1. \quad (1.34)$$

Тоді, як було показано [8], геометричний структурний фактор може бути записаний наступним чином:

$$a(k\sigma) = \{1 - c'(k\sigma)\}^{-1}, \quad (1.35)$$

де кореляційна функція $c'(k\sigma)$ визнається формулою:

$$c'(k\sigma) = -4\pi\sigma^3 \int_0^1 ds \cdot s^2 \frac{\sin(sk\sigma)}{sk\sigma} (\alpha + \beta s + \gamma s^3). \quad (1.36)$$

Параметри α , β і γ залежать від η :

$$\begin{aligned} \alpha &= (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4, \\ \beta &= -6 (1 + \eta/2) / (1 - \eta)^4, \\ \gamma &= (1/2)\eta (1 + 2\eta)^2 / (1 - \eta)^4. \end{aligned} \quad (1.37)$$

1.3 Класична теорія дифузії та електроперенесення домішок в металах.

Дифузія та електроперенесення домішок в металах відбувається по тетраедричним (або октаедричним) міжвузлям.

Можна побудувати якісну картину стану водню в металі [1, 2]. Водень в об'ємноцентрованій ґратці металу знаходиться в більш глибоких тетраедричних міжвузлях у вигляді протону. При абсорбції атому водню електрон від атому переходить в зону провідності металу, а протон розміщається в міжвузлі і дифундує по міжвузлях. Для збереження електронейтральності надлишковий електрон разом з іншими електронами провідності утворюють флуктуацію електронної густини навколо протону і екранує його заряд. Отже, дифузія водню в металах – це дифузія протонів по міжвузлях ґратки металу.

Для побудови класичної теорії дифузії [15] використовують рівняння неперервності:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j}, \quad (1.38)$$

де c – це концентрація; \vec{j} – потік атомів домішки, який визначається хімічним потенціалом $\nabla\mu$:

$$\vec{j} = -bc(\nabla\mu), \quad (1.39)$$

де b – рухливість атомів домішки, тобто, швидкість атомів \vec{v} , яка досягається під дією одиничної сили.

У випадку, якщо $\mu = \mu(c)$ можемо переписати вираз (1.38) наступним чином:

$$\vec{j} = -bc \frac{\partial \mu}{\partial c} (\nabla c). \quad (1.40)$$

Коли концентрація прямує до нуля маємо наступний вираз для хімічного потенціалу:

$$\mu(c) = k_B T \ln(c), \quad (1.41)$$

так що

$$\vec{j} = -bk_B T (\nabla c). \quad (1.42)$$

Скориставшись співвідношенням

$$D = bk_B T, \quad (1.43)$$

де D – коефіцієнт дифузії при $c \rightarrow 0$, отримаємо

$$\vec{j} = -D(\nabla c). \quad (1.44)$$

Рівняння (1.44) називається першим законом Фіка. Користуючись рівнянням (1.44), а також тим, що D не залежить від часу, перепишемо рівняння неперервності (1.38):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c, \quad (1.45)$$

Рівняння (1.45) називається другим законом Фіка.

Розглянемо рух атома домішки в потенціальному полі φ . На атом діятиме сила:

$$\vec{F} = -\nabla\varphi, \quad (1.46)$$

яка надає йому швидкість:

$$\vec{v} = b\vec{F}, \quad (1.47)$$

Можна припустити, що існує додатковий потік атомів домішки

$$\vec{J}_v = -c\vec{v} = -cb(\nabla\varphi). \quad (1.48)$$

В такому разі повний потік дорівнюватиме:

$$\vec{J}_t = \vec{j} + \vec{J}_v = -D\nabla c - cb(\nabla c), \quad (1.49)$$

і рівняння неперервності (1.38) матиме вигляд:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \nabla \cdot [D\nabla c + cb(\nabla c)]. \quad (1.50)$$

Звідси випливає наступне диференціальне рівняння:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + cb(\nabla c) \cdot (\nabla\varphi) + cb\Delta\varphi. \quad (1.51)$$

1.4 Електроперенесення водню в металах.

Якщо дифузія водню в металі відбувається в прикладеному до зразка метала електричному полі \vec{E} , то на протон діятиме сила

$$\vec{F} = -Ze \cdot \nabla\varphi, \quad (1.52)$$

де Ze – ефективний заряд протону в металі; $\nabla\varphi = V$ – напруга на границях зразка.

Тоді, згідно (1.52), швидкість руху протона вздовж градієнту потенціалу:

$$v_{\text{drift}} = \frac{j_v}{c} = b\vec{F}, \quad (1.53)$$

або

$$v_{\text{drift}} = b^e \cdot \vec{E}, \quad (1.54)$$

де $\vec{E} = -\nabla\varphi$; $b^e = beZ$ – це так звана електрична рухливість протона.

Тоді диференціальне рівняння (1.51) матиме вигляд:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{DeZ}{k_B T} \vec{E} \cdot \nabla c - \frac{DeZ}{k_B T} c \nabla \cdot \vec{E}. \quad (1.55)$$

Сила, яка діє на протон, є сумою з сили електричного поля та сили електронного вітру:

$$\vec{F} = eZ\vec{E} + \vec{F}_{\text{wind}}. \quad (1.56)$$

Ці сили можна об'єднати:

$$\vec{F} = eZ^*\vec{E}, \quad (1.57)$$

де $Z^* = Z + Z_{\text{wind}}$.

Величина Z^* є зарядом протона. Теоретично розраховано, що

$$Z^* = Z_0 \frac{\rho_d}{c\rho}, \quad (1.58)$$

де Z_0 – власний заряд іону металу; ρ – повний питомий електричний опір; ρ_d – залишковий питомий опір металу з домішку.

1.5 Постановка задачі.

Як було зазначено у вступі, метою кваліфікаційної роботи є встановлення закономірностей змін електричного опору аморфних металів, насичених воднем, з часом, для визначення коефіцієнту дифузії водню та швидкості електроперенесення водню.

Для досягнення поставленої мети були сформульовані такі завдання:

- а) сформулювати систематичний підхід для опису електричного опору аморфних металів та сплавів, насичених воднем;
- б) розрахувати залежності питомого електричного опору деяких аморфних металів та сплавів від концентрації водню в інтервалі температур 273-600 К;

в) розрахувати просторові розподіли електричного опору аморфних металів в різні моменти часу при дифузії та електроперенесення водню з заданими початковими умовами;

г) визначити коефіцієнти дифузії та швидкості електроперенесення водню з просторових розподілів електричного опору.

Реалізація цих завдань описана в наступних розділах.

2 РОЗРАХУНОК РОЗПОДІЛІВ КОНЦЕНТРАЦІЇ ВОДНЮ

2.1 Інтегрування рівняння дифузії.

Розширення об'єму аморфного твердого тіла внаслідок дифузії водню спричиняє зсув хвильового числа Фермі k_F і відповідну зміну структурного фактора, визначеного в правій частині формули (1.29):

$$S_T(k_F) = 1 + (a(k_F) - 1)\exp(-2[W_{k_F}(T) - W_{k_F}(0)]) \quad (2.1)$$

Ця зміна вносить основний вклад у зміну питомого електричного опору.

Рівняння дифузії (1.55) із врахуванням процесу електроперенесення водню вирішувалося методом кінцевих різниць. Вважається, що електричне поле однорідне в будь-якій точці зразка. В такому разі останній доданок в правій частині рівняння (1.55) буде дорівнювати нулю.

Нехай зразок має довжину L . Розділимо відрізок від $-L/2$ до $L/2$ на n частин так, щоб відстань між кожною з частин дорівнювала Δx . Тоді концентрація водню c_i^t в i -тій частині відрізка в момент часу t дорівнюватиме:

$$c_i^t = c_i^{t-1} + \varepsilon(c_{i+1}^{t-1} - 2c_i^{t-1} + c_{i-1}^{t-1}) - beE\kappa(c_{i+1}^{t-1} - c_{i-1}^{t-1}), \quad (2.2)$$

де $\varepsilon = (D\Delta t)/(\Delta x)^2$; $b = D/(k_B T)$ – рухливість; $\kappa = \Delta t/(2\Delta x)$; Δt – крок по часу, так що $t = n_t \Delta t$, n_t – кількість кроків по часу;

При розрахунках була врахована умова $\varepsilon \ll 1$, яка забезпечує стабільність чисельного інтегрування.

В якості початкової умови був обраний ненормований гаусівський розподіл концентрацій водню з максимумом посередині квазіодновимірного зразка.

Аналітичний розв'язок для дифузійної задачі (1.55) без врахування поля електричних сил з початковим δ -функціональним розподілом концентрацій має вигляд:

$$c(x, t) = \frac{\alpha}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}, \quad (2.3)$$

де α – загальна кількість розчиненого водню в металі.

2.2 Розрахунок коефіцієнту дифузії та швидкості електроперенесення.

При чисельному розв'язку рівняння (1.55) коефіцієнт дифузії може бути отриманий із залежності дисперсії цих розподілів від часу дифузії $\overline{X^2} \equiv \overline{(x - \bar{x})^2} = 2Dt$. Значення $\overline{X^2}$ можна отримати з виразу:

$$\overline{X^2} = \frac{\int_{-L/2}^{L/2} (x - \bar{X})^2 c(x, t) dx}{\int_{-L/2}^{L/2} c(x, t) dx}. \quad (2.4)$$

Середнє зміщення \bar{X} при електроперенесенні розраховується так:

$$\bar{X} = \frac{\int_{-L/2}^{L/2} x \cdot c(x, t) dx}{\int_{-L/2}^{L/2} c(x, t) dx}. \quad (2.5)$$

Зауважимо, що при розрахунку $\overline{X^2}$ та \bar{X} з використанням змін структурного фактора замість концентрації $c(x, t)$ в рівняннях (2.4), (2.5) підставляються величини змін структурного фактора.

Розглянемо, як буде змінюватись коефіцієнт упаковки η при насиченні металу воднем. В ненасиченому сплаві η можна розрахувати з використанням (1.33), при $n = N_A/V_{mol}$, де $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ – число Авогадро, V_{mol} – молярний об'єм. При насиченні воднем об'єм розширюється до $V'_{mol} = V_{mol}(1 + \alpha \cdot c)$, де $\alpha \approx 0,16$

[1]. Тоді $\eta = \frac{\pi}{6} \frac{\sigma^3 n}{(1 + \alpha \cdot c)}$.

Оскільки, як було сказано вище, структурний фактор вносить основний вклад у зміну електричного опору, має місце наступне співвідношення:

$$\frac{\Delta \rho}{\rho_0} \approx \frac{\Delta S}{S_0}, \quad (2.6)$$

тут $\Delta\rho = \rho(x) - \rho_0$, $\rho(x)$ – питомий опір насиченої частини зразка в точці з координатою x , ρ_0 – питомий опір ненасиченого зразка. Вираз (2.6) визначає просторовий розподіл зміни питомого електричного опору.

3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

В підрозділах 3.1 та 3.2 частково використані матеріали роботи автора [12].

3.1 Розрахунки структурних факторів.

Структурні фактори розраховувались згідно виразам (1.29-1.37). На рисунку 3.1 показана залежність структурного фактора при $T=0$ К при різних значеннях величини $k\sigma$. Розрахунок проводився при значенні коефіцієнта упаковки $\eta = 0,525$. На рисунку 3.1 показано три максимуми, які відповідають першим трьом координаційним сферам.

Згідно моделі Займана [13, 14], електричний опір аморфного металу або сплаву визначається значенням структурного фактора при $2k_F$, тобто, величиною $S(2k_F\sigma)$. Значення $S(2k_F\sigma)$ для аморфних структур звичайно знаходяться в межах першого максимуму. Для багатьох аморфних сплавів, в яких спостерігається від’ємне значення температурного коефіцієнту електричного опору, значення $S(2k_F\sigma)$ знаходиться на правому схилі першого максимуму. На рисунку 3.2 показана температурна залежність цього максимуму, розрахована при температурах $T=0$ К (точки), $T=300$ К (суцільна лінія) та $T=450$ К (штрихова лінія).

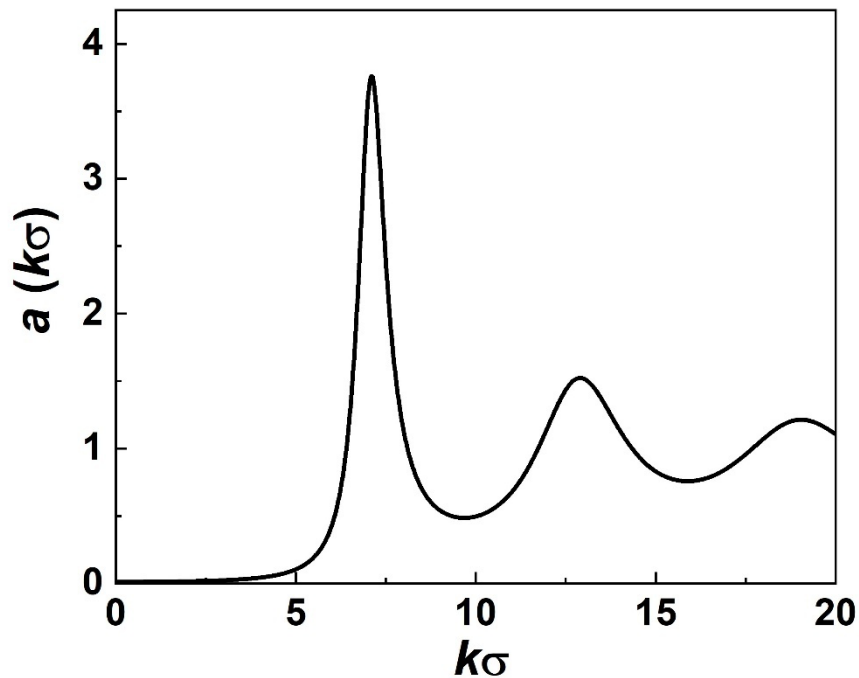


Рисунок 3.1 – Залежність $S(k\sigma)$ при значенні коефіцієнта упаковки $\eta = 0,525$.

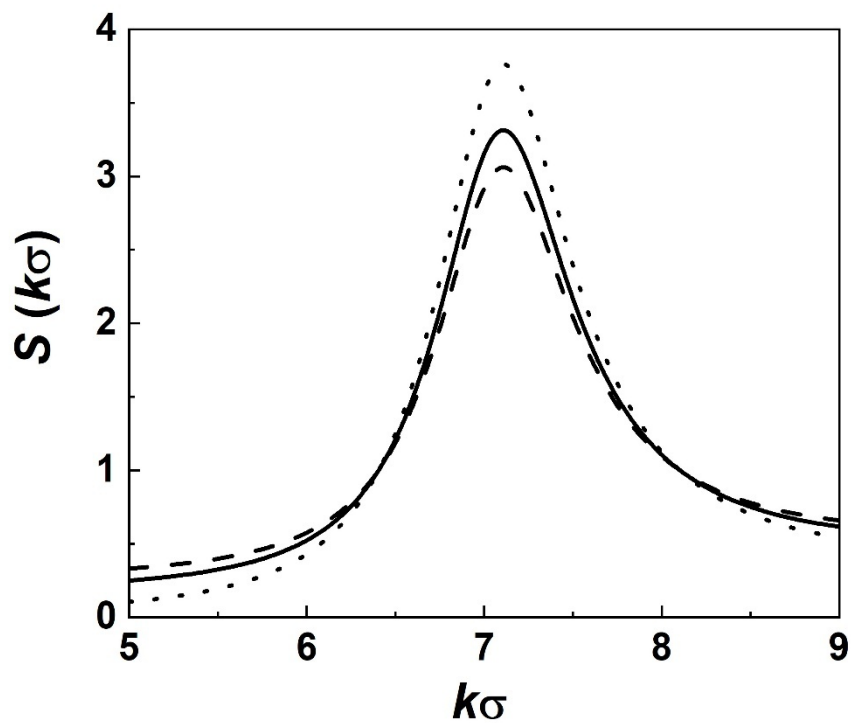


Рисунок 3.2 – Залежність $S(k\sigma)$ в околі першого максимуму при $T=0$ (точки), $T=300$ К (суцільна лінія), $T=450$ К (штрихова лінія).

З рисунка 3.2 видно, що хід температурної залежності структурного фактора для окремих точок кривої $S(k\sigma)$ різний. Наприклад, $S(k\sigma)$ при $k\sigma = 6,0$ збільшується зі збільшенням температури, тоді як $S(k\sigma)$ при $k\sigma = 7,0$ зменшується при збільшенні температури. Оскільки, згідно моделі Займана, електричний опір аморфного металу пропорційний значенню структурного фактора при $k = 2k_F$, збільшення чи зменшення структурного фактора при збільшенні температури означає відповідне збільшення чи зменшення електричного опору. Тобто, температурний коефіцієнт електричного опору $\alpha = \left(\frac{1}{\rho}\right) \frac{d\rho}{dT}$ залежить від значення питомого електричного опору ρ , причому при деякому значенні опору, значення α змінює знак з додатного на від'ємний. Така кореляція між коефіцієнтом α і значенням питомого опору аморфної речовини названа кореляцією Муїджі [10, 12, 14]. На рисунку 3.3 показані

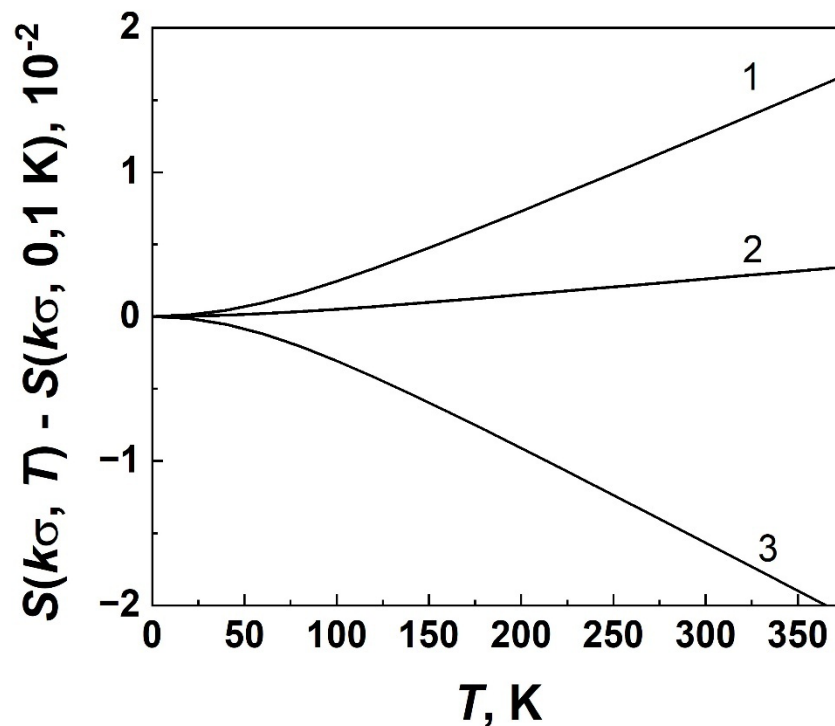


Рисунок 3.3 – Залежність $S(k\sigma, T) - S(k\sigma, T = 0.1 K)$ при значеннях $k\sigma = 4$ (крива 1), $k\sigma = 6,37$ (крива 2), $k\sigma = 6,56$ (крива 3).

температурні залежності різниці $S(k\sigma, T) - S(k\sigma, T = 0.1 K)$ для аморфних речовин при значеннях $k\sigma = 4$ (крива 1), $k\sigma = 6,37$ (крива 2), $k\sigma = 6,56$ (крива 3). Значення α для цих кривих при $T=300 K$ дорівнюють $1,25 \cdot 10^{-3} K^{-1}$, $1,19 \cdot 10^{-5} K^{-1}$, $-4,57 \cdot 10^{-5}$, відповідно. З рисунку 3.2 видно, що на залежності $S(k\sigma)$ при значенні $k\sigma \approx 6,25$ існує точка, яка не змінюється при зростанні температури. Отже, при $k\sigma \approx 6,25$ значення температурного коефіцієнту електричного опору дорівнює нулю, тобто, електричний опір не залежить від температури. Наведені висновки з моделі якісно добре узгоджуються з експериментальними даними [9]. Таким чином, модифікація моделі Займана [9] якісно пояснює кореляцію Муїджі.

3.2 Зміни структурного фактора при дифузії протонів.

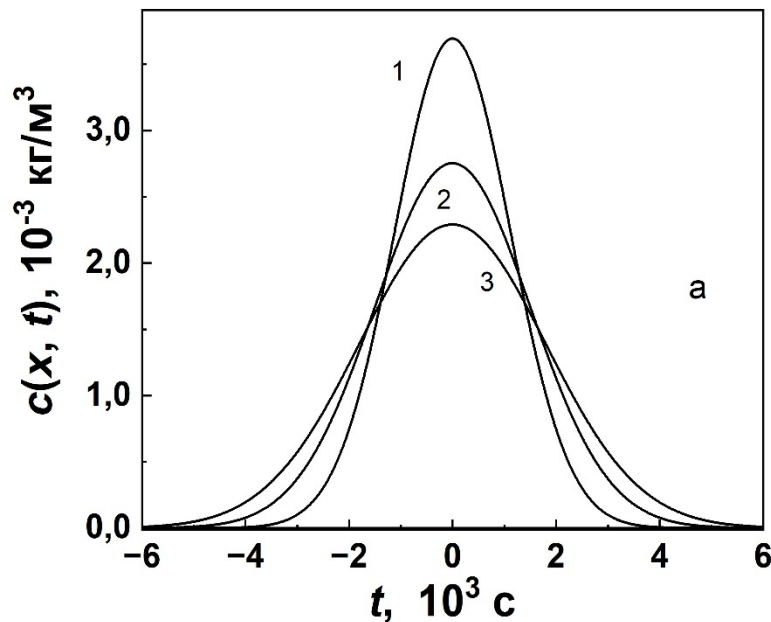
Водень в аморфних металах і сплавах існує у вигляді протонів. В процесі абсорбції водню з електроліту або з газу, на поверхні металу електрон з атому водню передається в зону провідності металу. Однак, для компенсації електричного заряду, який протон утворює в металі, біля протону утворюється «хмара» з електронів провідності. Таким чином, у тих місцях, де в аморфному металі знаходиться деяка концентрація протонів, число електронів провідності змінюється. Відповідно, в цьому місці змінюється і значення фермієвського хвильового вектора k_F . Згідно моделі Займана, електричний опір аморфного металу пропорційний структурному фактору $S(k)$ при $k = 2k_F$. Розрахунки робились у припущенні, що структура аморфного металу розширюється при внесенні в цю структуру потону як домішку впровадження. З рисунків 3.1 та 3.2 видно, що при зменшенні величини $2k_F$ значення структурного фактора зменшується, якщо $2k_F < k_p$, де k_p - хвильове число, при якому знаходиться перший максимум структурного фактора. Навпаки, якщо $2k_F > k_p$, при зменшенні $2k_F$ значення структурного фактора збільшується. Таким чином,

при $2k_F < k_p$ електричний опір насиченої воднем ділянки аморфного металу зменшується, а при $2k_F > k_p$ електричний опір насиченої воднем ділянки збільшується. Для виявлення характерних особливостей змін структурного фактора при дифузії протонів розглянемо окремо випадки $2k_F < k_p$, $2k_F > k_p$ та $2k_F \approx k_p$.

Розглянемо перший випадок ($2k_F < k_p$, значення $2k_F\sigma = 6,1$). Концентраційні розподіли протонів показані на рисунку 3.4 (а) після 100 с дифузії (крива 1), 200 с дифузії (крива 2) та після 300 с дифузії (крива 3). Відносні зміни структурного фактора вздовж координати x при дифузії водню дорівнюють:

$$\frac{\Delta S(2k_F\sigma, x)}{S_0(2k_F\sigma)} = \frac{S(2k_F\sigma, x) - S_0(2k_F\sigma)}{S_0(2k_F\sigma)}, \quad (3.1)$$

де $S_0(2k_F, \sigma)$ – структурний фактор для аморфного металу без водню. Зміни структурного фактора при $2k_F < k_p$ від'ємні (рисунок 3.4 (б), нумерація



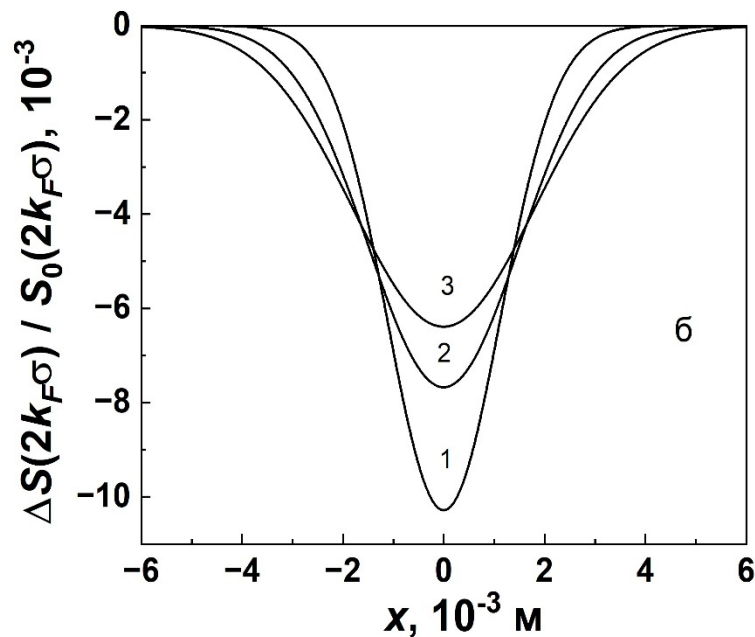


Рисунок 3.4 – (а) - концентрації протонів після 100 с дифузії (крива 1), 200 с дифузії (крива 2) та після 300 с дифузії (крива 3); (б) – розподіл відносних змін структурного фактора, які відповідають розподілам на рисунку 3.4 (а).

кривих та сама, що на рисунку 3.4 (а)). З рисунку 3.4 (б) видно, що відносні зміни структурного фактора відповідають концентраційному розподілу протонів, хоча і з від'ємним знаком. Зауважимо, що дисперсія отриманих розподілів змін структурного фактора не залежить від знаку цих розподілів. Залежність $\overline{X^2}(t)$ показана на рисунку 3.5. Коефіцієнт дифузії протонів, розрахований з цієї залежності згідно виразу $\overline{X^2}(t) = 2Dt$, дорівнює $(5,00 \cdot 10^{-9} \pm 1,5 \cdot 10^{-14}) \text{ м}^2/\text{с}$, що співпадає з заданим коефіцієнтом дифузії.

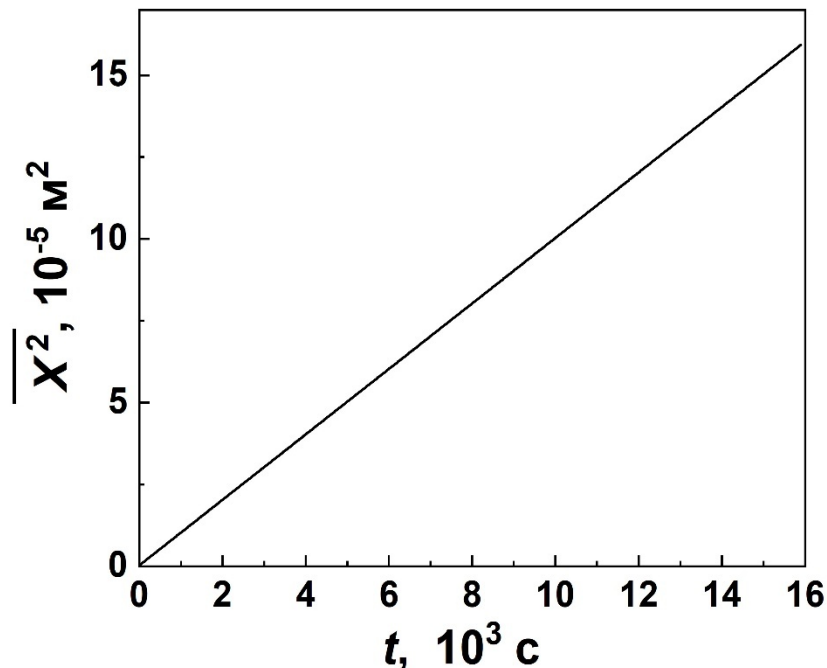


Рисунок 3.5 – Залежність $\overline{X^2}(t)$. Коефіцієнт дифузії дорівнює $(5,00 \cdot 10^{-9} \pm 1,5 \cdot 10^{-14}) \text{ м}^2/\text{с}$.

Таким чином, при $2k_F < k_p$ навіть з від'ємних змін структурного фактора (або електричного опору, оскільки $\frac{\Delta S(2k_F, \sigma)}{S_0(2k_F, \sigma)} \sim \frac{\Delta \rho}{\rho}$) можна правильно розрахувати коефіцієнт дифузії.

Розглянемо тепер випадок $2k_F > k_p$. На рисунку 3.6 (а) показані розподіли нормалізованих змін структурного фактора $\frac{\Delta S(2k_F, \sigma)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ вздовж координати x для значень параметру $2k_F \sigma = 7,7$ після 100 с дифузії (крива 1), 200 с дифузії (крива 2), та 300 с дифузії (крива 3). Присутність протонів в аморфному металі приводить до збільшення структурного фактора і, відповідно, електричного опору аморфного металу. На рисунку 3.6 (б)

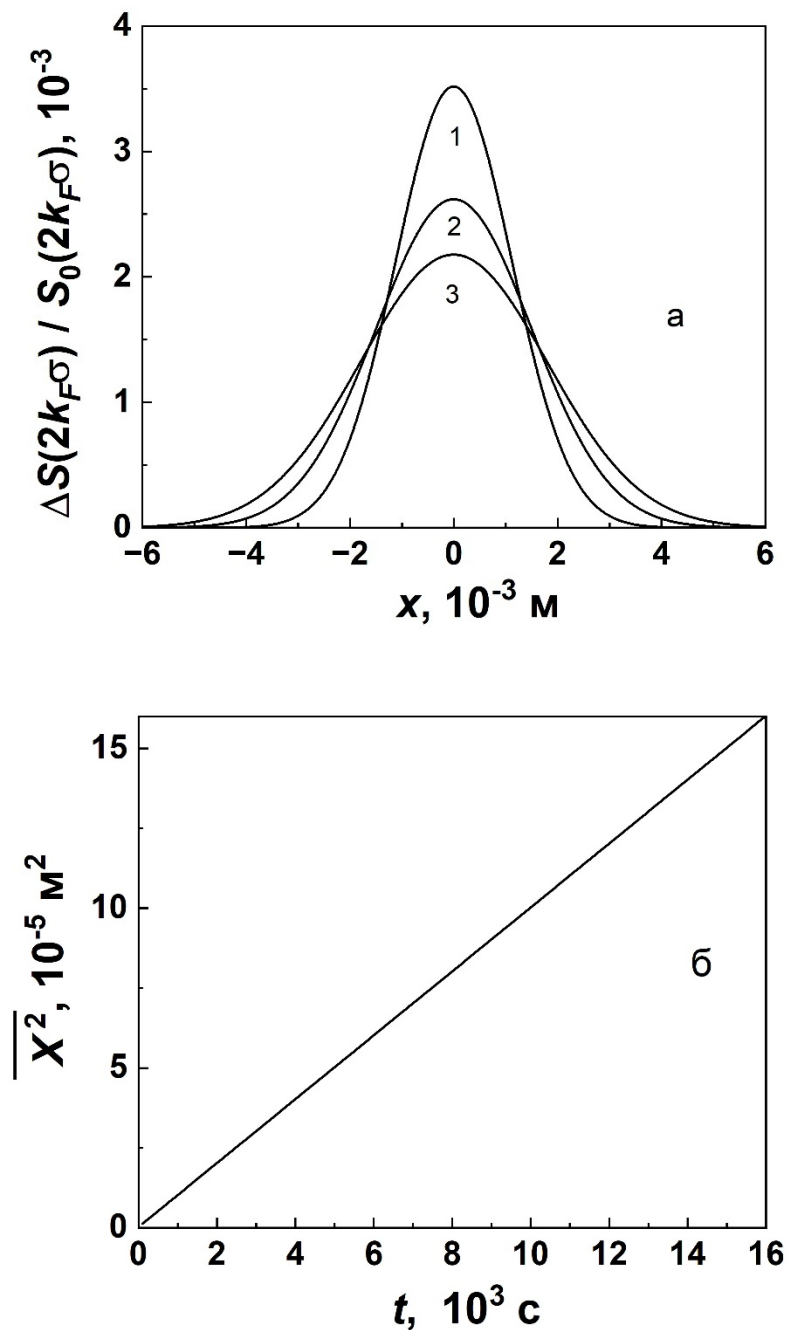


Рисунок 3.6 – (а) - розподіл відносних змін структурного фактора після 100 с дифузії (крива 1), 200 с дифузії (крива 2) та після 300 с дифузії (крива 3); (б) - залежність $\overline{X^2}(t)$. Коефіцієнт дифузії дорівнює $(4,9994 \cdot 10^{-9} \pm 8 \cdot 10^{-15})$.

показана залежність $\overline{X^2}(t)$. Коефіцієнт дифузії протонів, розрахований з цієї залежності, дорівнює $(4,9994 \cdot 10^{-9} \pm 8 \cdot 10^{-15})$ м²/с. Ця величина відрізняється

від заданого значення коефіцієнту дифузії $5 \cdot 10^{-9}$ м²/с на 0,012%, що знаходиться в межах похибки розрахунку. Таким чином, розрахунок коефіцієнту дифузії протонів при умові $2k_F > k_p$ також дає правильний результат.

При виконанні умови $2k_F \approx k_p$ (рисунок 3.7) слід окремо виділити випадок, коли $2k_F \geq k_p$. В цьому разі при малому часі дифузії спостерігаються відхилення значень $\overline{X^2}(t)$ від лінійної залежності. Ці відхилення пов'язані з нелінійністю залежності $\frac{\Delta S(2k_F, \sigma)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ від концентрації протонів. В свою чергу, ця нелінійність пов'язана з тим, що при малих концентраціях протонів залежність $\frac{\Delta S(2k_F, \sigma)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ від концентрації додатна, а при більших концентраціях – від'ємна. Відхилення

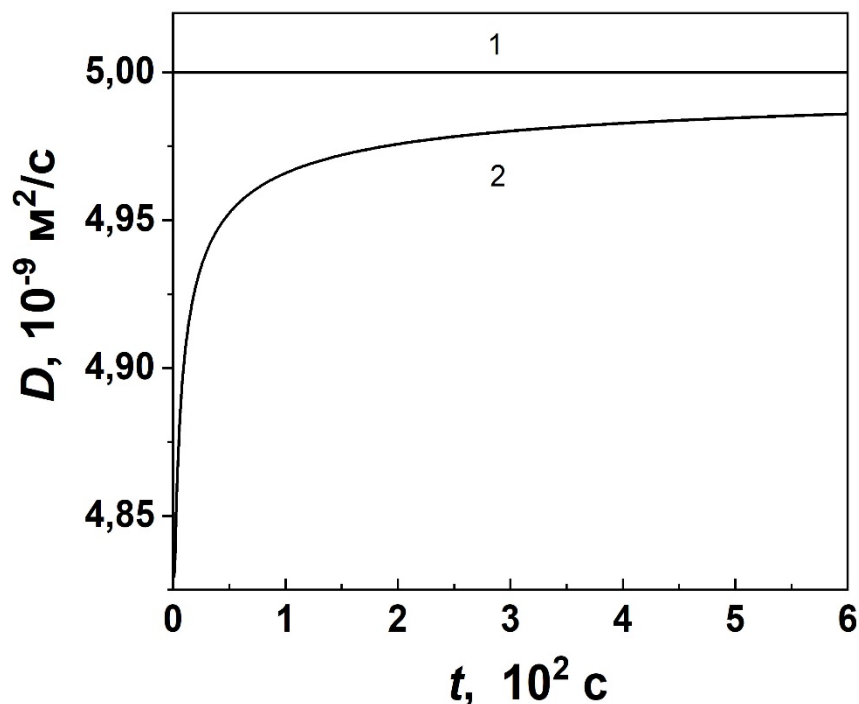


Рисунок 3.7 – Залежності $D(t)$, розраховані з розподілів концентрацій (крива 1) та з розподілів нормалізованих змін структурних факторів (крива 2) при $2k_F\sigma = 7,15$

спостерігаються при часі дифузії $t < 1000$ с саме тому, що в розподілі

концентрацій протонів вздовж координати x при цьому часі дифузії існують достатньо великі концентрації протонів, при яких такі добавки різних знаків в зміни структурного фактора можливі. Зрозуміло, такі відхилення $\overline{X^2}(t)$ від лінійної залежності не пов'язані з «реальною» дифузією протонів (залежності $\overline{X^2}(t)$, розраховані з розподілів концентрації, залишаються лінійними), а лише з нелінійністю залежності $\frac{\Delta S(2k_F, \sigma)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ від концентрації в районі максимуму. На рисунку 3.7 показана залежність коефіцієнту дифузії від часу, розрахована з розподілу концентрацій протонів (крива 1) та з нормалізованого розподілу зміни структурного фактора (крива 2) при $2k_F\sigma = 7,15$. Видно, що в першому випадку коефіцієнт дифузії не залежить від часу, тоді як в другому випадку відхилення коефіцієнту дифузії від заданого в початкові моменти процесу сягає більше, ніж 3%. При зростанні часу дифузії, крива 2 асимптотично наближається до кривої 1, тобто, коефіцієнт дифузії, розрахований з розподілу зміни структурного фактора, наближається до заданого коефіцієнту дифузії. Таким чином, при умові $2k_F \geq k_p$ коефіцієнт дифузії, розрахований з розподілу зміни структурного фактора, не відповідає заданому коефіцієнту дифузії при малому часі дифузії.

3.3 Зміни електричного опору при дифузії протонів в полі деформацій, спричинених воднем.

Наявність протонів в аморфному металі зумовлює не тільки розширення структури, а і появу так званої висхідної дифузії з місць, де структура металу слабо розширена воднем, в місця, де структура розширена. Це значить, що виникає потік протонів з місць, де концентрація протонів менша, до місць з більшою концентрацією (рисунок 3.8 (а)). Сила, яка діє на протони в цьому випадку, визначається похідною від хімічного потенціалу по концентрації протонів,

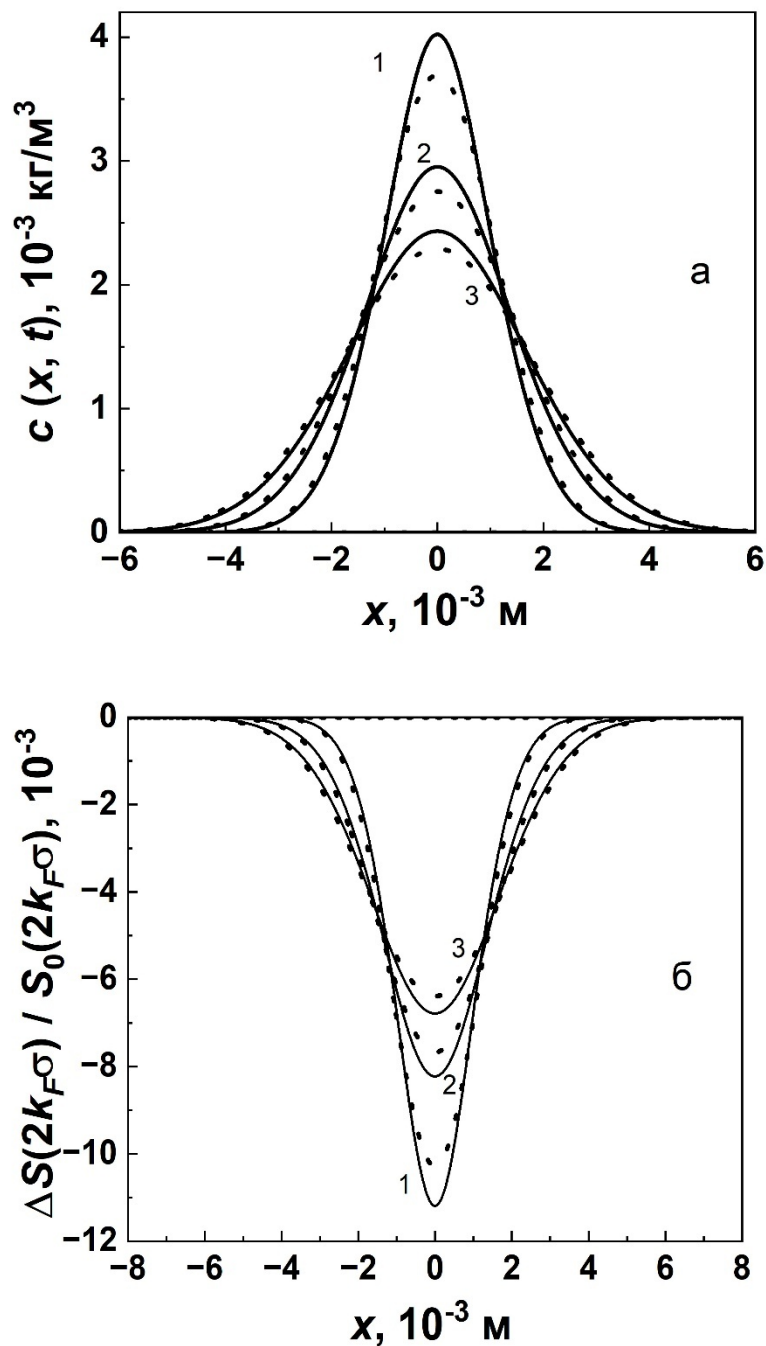


Рисунок 3.8 – (а) -розподіли концентрацій протонів після 100 с, 200 с та 300 с дифузії (криві 1, 2, 3); (б) – відповідні розподіли змін структурного фактора. Точки – рішення рівняння дифузії (1.45) для $2k_F\sigma = 6,1$.

або, в кінцевому рахунку, градієнтом деформацій. В рівнянні дифузії добавляється член, який враховує дифузію під дією цієї сили:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{D \cdot P}{k_B T} \vec{\nabla} c \nabla \varepsilon_{ii} - \frac{D \cdot c \cdot P}{k_B T} \Delta \varepsilon_{ii}. \quad (3.2)$$

де P – одна третина суми діагональних елементів тензора дипольного моменту $P_{ik} = \frac{\partial \mu(0, \varepsilon_{ik})}{\partial \varepsilon_{ik}}$, ε_{ii} – сума діагональних елементів тензора деформації. Рівняння (3.2) вирішувалось чисельно методом сіток, знаходили розподіли $c(x, t)$ і розраховували залежності $\frac{S(x) - S_0}{S_0} = f_1(x, t)$ та $\overline{X^2} = f_2(t)$, і з останньої залежності визначали коефіцієнт дифузії D . Для квазіодновимірного випадку градієнти та лапласіан у виразах (3.2), (3.3) замінюються на першу та другу похідні по координаті, відповідно. Розподіли концентрацій, розраховані згідно рішенню рівняння (3.2), представлені на рисунку 3.8 (а), а відповідні зміни структурного фактора для $2k_F\sigma = 6,1$ – на рисунку 3.8 (б). Крива 1 отримана після 100 с дифузії, крива 2 – після 200 с дифузії, крива 3 – після 300 с дифузії. Для порівняння на рисунку 3.8 (а) крапками указані концентраційні профілі, отримані без врахування двох останніх членів в рівнянні (3.2). Результат дії потоків з місць з меншою концентрацією протонів в місця з більшою концентрацією протонів видно наочно при порівнянні рішень цих двох рівнянь дифузії. При малих концентраціях (тобто, внизу розподілів концентрацій) рішення для обох рівнянь практично однакові, тоді як при великих концентраціях (тобто, поблизу вершин розподілів), розподіли концентрацій сильно відрізняються. Причина різниці розподілів полягає в тому, що при великих концентраціях виникають сильні потоки, направлені з місць з меншою концентрацією протонів в місця з більшою концентрацією. На рисунку 3.8 (б) показані розподіли змін структурного фактора, розраховані при значенні параметру $2k_F\sigma = 6,1$. Так само, точками показані розподіли змін структурних факторів при рішенні рівняння (3.2) без останніх двох членів (див. рисунок 3.4 (а), (б)). Видно, що розраховані з рішень рівняння (3.2) розподіли мають ті ж самі особливості, що і розподіли на рисунку 3.8 (а).

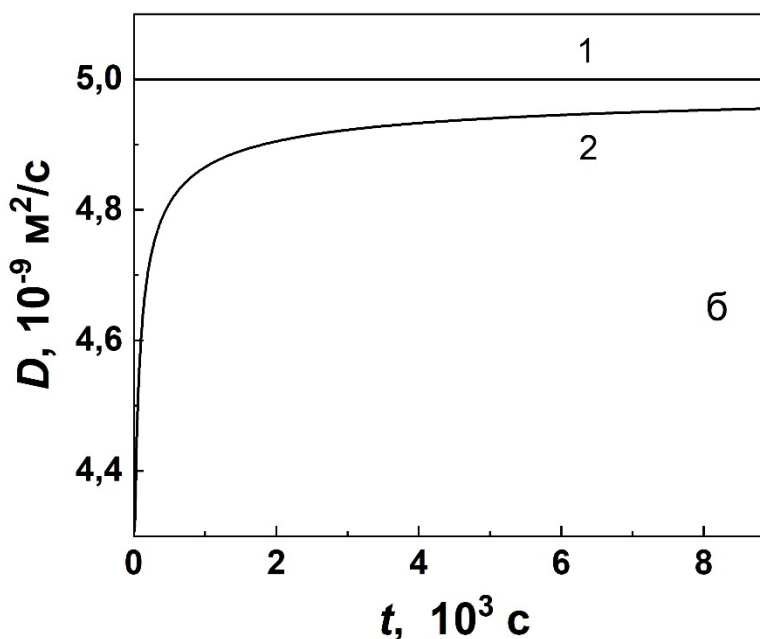
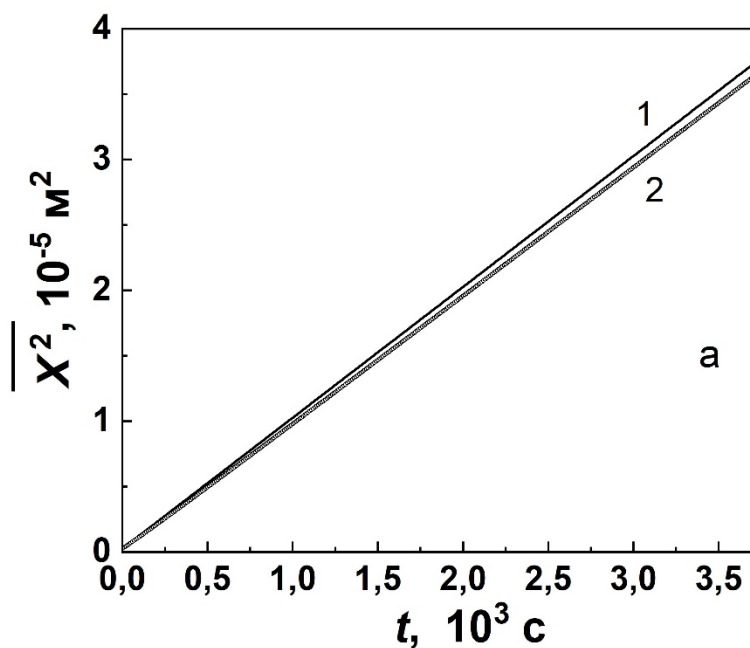


Рисунок 3.9 – Залежності $\overline{X^2}(t)$ (а) та $D(t)$ (б), розраховані при $2k_F\sigma = 6,1$ для розподілів змін структурного фактора без врахування деформацій, спричинених протонами (крива 1), та з врахуванням деформацій (крива 2).

На рисунку 3.9 (а) показані залежності $\overline{X^2}(t)$ для розподілів, представлених суцільними лініями і точками на рисунку 3.8 (б). Ці залежності відрізняються

одна від одної. Залежності коефіцієнтів дифузії від часу, розраховані як половини похідних залежностей $\overline{X^2}(t)$, показані на рисунку 3.9 (б). Коефіцієнт дифузії для кривої 1 на рисунку 3.9 (а) не залежить від часу і дорівнює $5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$. (рисунок 3.9 (б), крива 1). Коефіцієнт дифузії, розрахований з кривої 2 на рисунку 3.9 (а), сильно залежить від часу і змінюється на 12% від заданого коефіцієнту дифузії. Зауважимо, що в даному разі зміни коефіцієнту дифузії з часом повністю відповідають змінам, які відбуваються завдяки додатковим потокам протонів з місць з меншою концентрацією протонів у місця з більшою концентрацією. Так само виглядають і зміни в коефіцієнті дифузії, розраховані з концентраційних розподілів протонів. В даному підрозділі ми розглянули докладно тільки випадок $2k_F < k_p$. Ми перевірили також випадки $2k_F > k_p$ та $2k_F \approx k_p$.

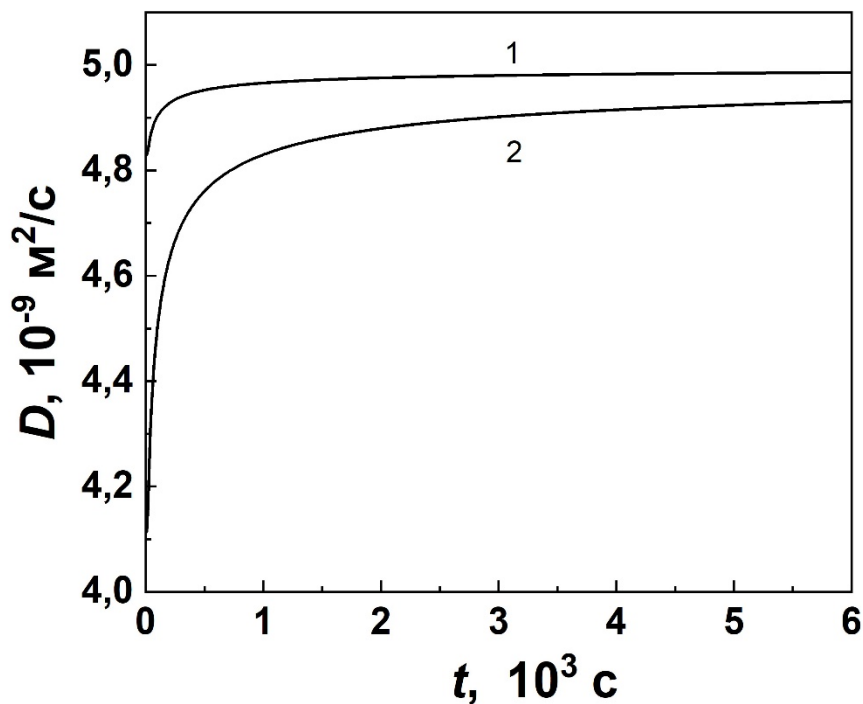


Рисунок 3.10 – Залежність $D(t)$ розраховані при $2k_F\sigma = 7,15$ для розподілів змін структурного фактора без врахування деформацій, спричинених протонами (крива 1), та з врахуванням деформацій (крива 2).

Результати були ідентичні тим, які отримані у випадку $2k_F < k_p$. Зміни, які вносяться додатковими потоками, описаними в цьому підрозділі, значно перевищують зміни, які вносяться нелінійною залежністю структурного фактора від концентрації, тому вони переважають. Як приклад, наведемо розрахунок коефіцієнта дифузії при $2k_F\sigma = 7,15$ (випадок $2k_F \geq k_p$). На цьому рисунку показані розрахунки, проведені для розподілів $\frac{\Delta S(2k_F\sigma, x)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ без врахування деформацій (крива 1), та з врахуванням деформацій (крива 2). Видно, що зміни коефіцієнта дифузії, розраховані без врахування деформацій, значно менші, ніж зміни, отримані при врахуванні деформацій.

3.4 Зміни електричного опору при електроперенесенні протонів.

При прикладенні електричного поля E , в праву частину вразу (3.2)

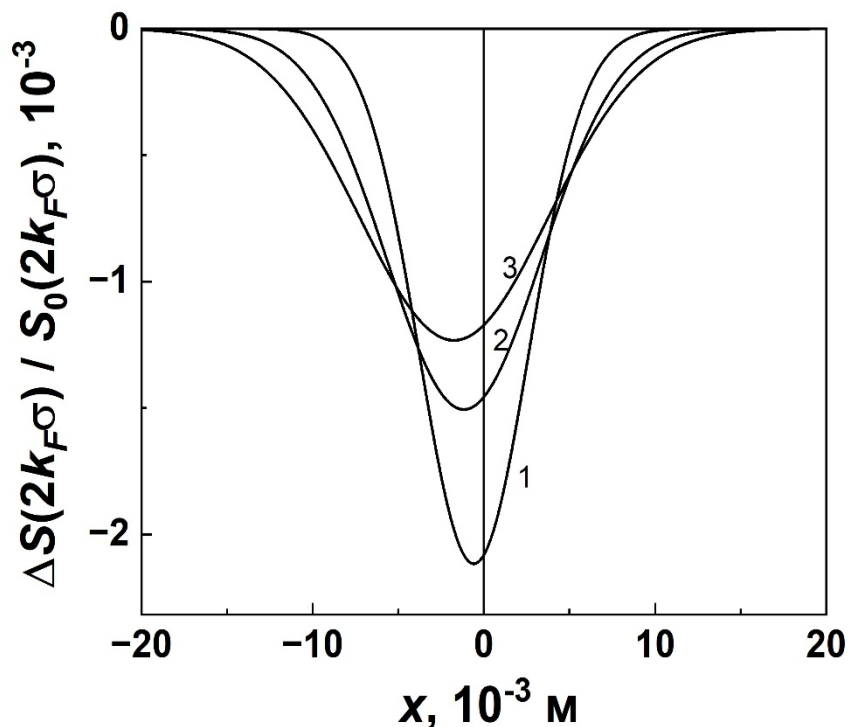


Рисунок 3.11 – Розподіл нормалізованих змін структурного фактора при $2k_F\sigma = 6,1$, $E = -3$ В/м після 1000 с, 2000 с, 3000 с електроперенесення (криві 1, 2, 3, відповідно)

додається член, який описує електроперенесення:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{D \cdot P}{k_B T} \nabla c \nabla \varepsilon_{ii} - \frac{D \cdot c \cdot P}{k_B T} \Delta \varepsilon_{ii} + \frac{D \cdot q \cdot E}{k_B T} \nabla c, \quad (3.3)$$

На рисунку 3.11 показані розподіли нормалізованих змін структурного фактора при $2k_F\sigma = 6,1$ при прикладеному електричному полі -3 В/м після 1000 с, 2000 с та 3000 с. Видно рівномірне зміщення центру гаусового розподілу. Швидкість електроперенесення, розрахована з виразу $v = \frac{D}{k_B T} qE$ при $E = 3$ В/м, $D = 5 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $T=300$ К, дорівнює $v = 5,80435 \cdot 10^{-7}$ м/с.

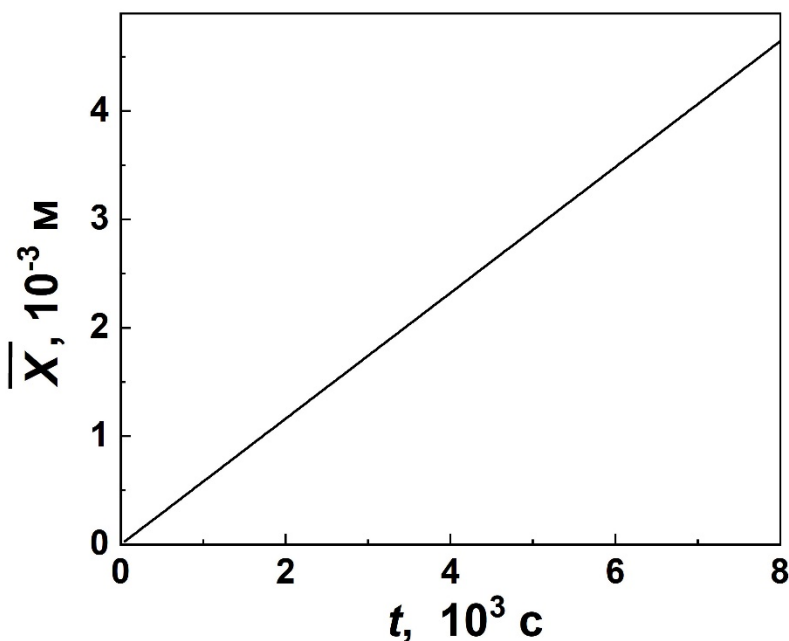


Рисунок 3.12 – Залежність $\bar{X}(t)$, при $2k_F\sigma = 6,1$, $E=3$ В/м.

На рисунку 3.12 показана залежність $\bar{X}(t)$, розрахована для розподілів $\frac{\Delta S(2k_F\sigma, x)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ без врахування деформацій. Нахил цієї залежності дорівнює $5,80435 \cdot 10^{-7} \pm 6 \cdot 10^{-18}$. Такий самий результат (з іншою дуже малою помилкою) отриманий для розподілів $\frac{\Delta S(2k_F\sigma, x)}{S_0(2k_F, \sigma)}$ при врахуванні деформацій.

ВИСНОВКИ

У цій роботі одержано наступні результати:

1) в рамках теорії Займана, модифікованої для опису електричного опору аморфного металу, розраховано квазіодновимірні розподіли змін структурного фактора металу при дифузії домішок водню з нескінченно тонкого насиченого воднем шару;

2) знайдено, що знак змін структурного фактора (i , відповідно, електричного опору) насиченого воднем шару металу залежить від відносного положення величини $2k_F$ ненасиченого воднем металу і значення хвильового вектора, яке відповідає максимуму першого піку структурного фактора;

3) показано, що коефіцієнт дифузії протонів в аморфному металі і швидкість електроперенесення протонів можуть бути розраховані з просторових розподілів змін структурного фактора (або електричного опору);

4) знайдено, що пружні деформації, які виникають в аморфному металі при насиченні воднем, зменшують ефективний коефіцієнт дифузії атомів водню.

У кваліфікаційній роботі частково використані результати роботи [12], написаної і опублікованої автором та його науковим керівником в ході проведення досліджень.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. I / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag. — 1978. — 648 P.
2. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. II / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag. — 1978. — 648 P.
3. Grib A. Diffusion of the hydrogen in nanocrystalline vanadium films / A. Grib, M. Vitort, S. Petrushenko, and S. Dukarov // Low Temperature Physics. — 2023. — V. 49, N. 11. — P. 415–421 [Fiz. Nizk. Temp. — 2023, V. 49, N 4, P. 452–458].
4. Azhazha V. Diffusion of hydrogen in Zr-Ni quasicrystals / V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov / J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — V. 15. — P. 5001-5008.
5. Grib A. Kinetics of hydrogen in Zr-H and Zr-D systems / A. Grib, G. Khadzhay, B. Merisov, D. Vinogradov M. Tikhonovsky // International Journal of Hydrogen Energy. — 2010. — V. 35. — P. 5442-5447.
6. Azhazha V. Diffusion of hydrogen in Zr-Ni quasicrystals / V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, S. Malikhin, B. Merisov, A. Pugachov / J. Phys.: Condens. Matter. — 2003. — V. 15. — P. 5001-5008.
7. Azhazha V. Influence of hydrogen on electrical resistivity of Ti66Ni20Cu10Si4 amorphous alloy / V. Azhazha, A. Grib, G. Khadzhay, B. Merisov, A. Pugachov // Int. J. Hydrogen Energy. — 2003. — V. 28. — 415-418(2003).
8. N. Ashcroft. Structure and resistivity of liquid metals / N. W. Ashcroft, J. Lekner, // (1966). Structure and resistivity of liquid metals // Phys. Rev. — V. 145. — P. 83-90.
9. L. Meisel. Critical test of the diffraction model in amorphous and disordered metals / L. V. Meisel, P. J. Cote // Phys. Rev. B. — 1978. — V. 17. — P. 4652-4659.
10. S. Nagel. Temperature dependence of the resistivity in metallic glasses. / S. R. Nagel // Phys. Rev. B. — 1977. — V. 16. — P. 1694-1698.
11. J. Percus. Analysis of classical statistical mechanics by means of collective

coordinates / J. K. Percus, G. J. Yevick // *Phys. Rev.* — 1958. — V. 110. — P. 1-13.

12. Grib A. The influence of hydrogen diffusion on electrical resistivity of amorphous metallic alloys / A. Grib, V. Makharynskyi // *Abstracts book : V International advanced study conference “Condensed Matter & Low Temperature Physics 2025”*: [2-6 June 2025, Kharkiv, Ukraine]. — Kharkiv. — 2025. — P. 236.

13. J. Ziman. *Models of disorder* / J. M. Ziman // Cambridge: Cambridge University Press. — 1979. — 542 P.

14. J. Ziman. A theory of the electrical properties of liquid metals. I: The monovalent metals / J. M. Ziman // *Phil. Mag. A.* — 1961. — V. 6. — P. 1013-1034.

15. Shewmon P. *Diffusion in solids* / Paul G. Shewmon // New York: McGraw-Hill Book Company. — 1963. — 203 P.

16. Scher H. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids // H. Scher, E. Montroll // *Phys. Rev. B.* — 1975. — V. 12. — P. 2455-2477.

17. Kenkre V. Generalized master equations for continuous-time random walks / V. V. Kenkre, E. W. Montroll, and M. F. Shlesinger // *Journal of Statistical Physics.* — V. 9, no. 1. — P. 45-50.

18. Zholonko N. Diffusion model of the thermal conductivity plateau of weak solid solutions of neon in parahydrogen / N.N. Zholonko // *Low Temperature Physics/Fizika Nizkikh Temperatur.* — 2013. — V. 39, no. 6. — P. 722–725.

19. Völkl J. The Gorsky effect / J. Völkl // *Berichte der Bunsen-Gesellschaft.* — 1972. — Bd. 76, no. 8. — P. 797-805.

20. Wipf H. The Gorsky effect, electrotransport and thermotransport of hydrogen in metals / H. Wipf // *Journal of the Less-Common Metals.* — 1976. — V.49. — P. 797-805.