

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Фізичний факультет
Кафедра фізики низьких температур

«Допущено до захисту»
в. о. зав. кафедри
фізики низьких температур
проф. Шкловський В.О.
«_____» _____ 2025 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК

«___» _____ 2025 р.

Ярошенко Андрій Ігорович

**Вплив механічних напружень, спричинених дефектами в плівках
ванадію, на дифузію та електроперенесення водню**

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

Науковий керівник:
професор кафедри фізики низьких
температур доктор фіз.-мат. наук
Гриб О. М.

Харків 2025

Анотація

Ярошенко А. І. «Вплив механічних напружень, спричинених дефектами в плівках ванадію, на дифузію та електроперенесення водню» . - Рукопис

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Магістр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія» – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025. – с.35 , Рис. 12.

Модель випадкових блукань частинки по ланцюгу потенційних ям різної глибини застосована до розрахунку коефіцієнту дифузії та швидкості електроперенесення водню в плівках ванадію з дефектами. Дефекти моделювались як глибокі потенційні ями. Вивчався рух протону у полі деформацій пружного розтягу, які виникають в околі дефекту. Знайдено, що такий рух уповільнює процеси дифузії та електроперенесення водню. Знайдено, що ефективний коефіцієнт дифузії атомів водню лінійно зменшується при збільшенні градієнту деформації кристалічної ґратки поблизу дефектів структури.

Ключові слова: дифузія водню, електроперенесення, дефекти, плівки ванадію.

Abstract

Yaroshenko A. I. «The influence of mechanical stresses caused by defects in vanadium films on diffusion and electrotransport of hydrogen». – Manuscript.

Qualifying work for educational and qualification level – «Master», direction of training 104 – “physics and astronomy”. – V. N. Karazin Kharkiv National University, 2025, – P. 35, Fig. 12.

The model of random walks of a particle along a chain of potential wells of different depths was applied to calculate the diffusion coefficient and the velocity of hydrogen electromigration in vanadium films with defects. The defects were modeled as deep potential wells. The motion of a proton in the field of elastic tensile deformations that arise in the vicinity of defects was studied. It was found that such motion slows down the processes of hydrogen diffusion and electromigration. It was found that the effective diffusion coefficient of hydrogen atoms decreases linearly with an increase in the gradient of elastic deformations near structural defects.

Keywords: hydrogen diffusion, electromigration, defects, vanadium films.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1 Вплив градієнту потенціалу на процеси переносу маси в кристалах.....	7
1.2 Рівняння Паулі.....	9
1.3 Теорія дисперсійного переносу домішок впровадження.....	10
1.4 Постановка задачі.....	12
2 МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ І МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ	14
2.1 Розрахунки розподілів концентрацій в континуальній моделі.....	14
2.2 Опис моделі випадкових блукань по ланцюгу потенційних ям різної глибини.....	14
3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ	16
3.1 Ефекти, пов'язані з потоками протонів у місця з більшою концентрацією водню.....	16
3.2 Дифузія та електроперенесення частинки в ланцюгу потенційних ям однакової глибини.....	17
3.3 Дифузія частинки в ланцюгу потенційних ям з різними глибинами.....	21
3.4 Електроперенесення частинки в ланцюгу потенційних ям з різними глибинами.....	24
3.5 Деформація розподілів ймовірностей знаходження частинки в потенційних ямах при великих значеннях $\Delta\rho$	26
3.6 Вплив градієнта деформацій ґратки поблизу дефектів на дифузію та електроперенесення частинки.....	28
ВИСНОВКИ	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	33

ВСТУП

Ванадій є перспективним матеріалом для зберігання водню, оскільки коефіцієнт дифузії водню в цьому металі дуже великий ($5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при кімнатній температурі [1]), що забезпечує швидкі процеси сорбції та десорбції водню, необхідні для практичних застосувань [2]. Одночасно, енергія активації водню у ванадії сильно підвищується при підвищенні концентрації водню і досить чутлива до механічних напружень в структурі [3-5]. Тому дослідження процесів дифузії та електроперенесення водню в ванадії є актуальною задачею як для вироблення сучасних пристроїв для зберігання водню, так і для фундаментальних досліджень.

Експериментальні дані по вивченню впливу дефектів на процес дифузії водню в металах показали, що водень може утворювати зв'язаний стан з дефектом [2], так що для продовження процесу дифузії протону необхідно «розірвати» цей зв'язок. Такий процес потребує додаткової енергії, і саме перебування протону поблизу точкового дефекту структури може бути інтерпретоване як попадання в потенційну яму, глибина якої більша, ніж глибини потенційних ям у міжвузлях кристалічної ґратки. Теоретичні дослідження показали, що при наявності глибоких потенційних ям («пасток») коефіцієнт дифузії водню в такій структурі може сильно зменшуватись [6 – 8]. З другої сторони, відомо, що дифузія водню по границям зерен металу може бути швидшою, ніж у масивному матеріалі, оскільки водень швидко дифундує саме по поверхні зерен [2].

Однак, в дослідженнях впливу дефектів на дифузію водню звичайно не враховується вплив поля механічних напружень, яке утворює дефект, на процес дифузії [9 - 23]. Відомо, що поблизу дислокацій утворюються так звані «хмари Котрелла» з дефектів, які під впливом механічних напружень навколо дефекту утворюють сегрегації [2, 24]. В цьому випадку існують потоки водню з стиснутих місць кристалічної ґратки в розтягнуті місця, причому таке поле

напружень утворюється самим дефектом [20]. Експериментальні дослідження показали, що електричний опір металу є чутливим до механічних напружень, створених нерівномірним розподілом водню в зразках [25, 26].

В даній роботі досліджується вплив механічних напружень навколо дефекту на коефіцієнт дифузії та швидкість електроперенесення водню. В роботі моделюються випадкові блукання по періодичному ланцюгу потенційних ям, причому частина потенційних ям глибша, ніж інші. Так в роботі моделюються точкові дефекти структури. Навколо глибоких ям є поле механічних напружень, яке моделюється тим, що ймовірність стрибка в таку глибоку яму («пастку») з сусідніх потенційних ям більша, ніж ймовірність стрибка в «звичайну» потенційну яму ідеальної ґратки. На основі цієї моделі знаходяться розподіли ймовірностей перебування атому водню в потенційних ямах в різні моменти часу, і з допомогою цих розподілів розраховуються середнє зміщення атому та середній квадрат зміщення атому, з яких розраховуються швидкості електроперенесення та коефіцієнти дифузії, відповідно.

Метою досліджень є встановлення характеру змін дифузійних процесів та електроперенесення водню в плівках ванадію з дефектами при врахуванні існування деформацій пружного розтягу в околі дефектів.

Об'єкт досліджень – кінетичні властивості металів з воднем.

Предмет дослідження – дифузія та електроперенесення водню в металах з дефектами при врахуванні дії механічних напружень, які утворює дефект, на дифузію водню.

Метод дослідження – застосування методу випадкових блукань протону по ланцюгу потенційних ям, розподіл глибин яких моделює кристалічну ґратку з дефектами, для розрахунку коефіцієнтів дифузії та швидкості електроперенесення протону. Робочою гіпотезою є припущення, що розподіл ймовірностей стрибків протону поблизу глибоких потенційних ям моделює поле механічних напружень поблизу дефектів кристалічної ґратки.

В першому розділі кваліфікаційної роботи наведено теорію стрибкової дифузії, описано рівняння Паулі, теорію дисперсійного переносу, а також параметри дифузії водню в ванадії. В другому розділі роботи описана модель стрибкової дифузії і методи розрахунків коефіцієнта дифузії та швидкості електроперенесення. В третьому розділі роботи описані результати розрахунків. Особистий внесок автора був вирішальним в проведенні розрахунків та в обробці результатів. Робота виконана на кафедрі фізики низьких температур фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Вплив градієнту потенціалу на процеси переносу маси в кристалах.

Згідно моделі стрибкової дифузії, положення атому домішки в кристалічній ґратці характеризується енергією потенціального рельєфу матричного металу, тобто, так званою глибиною потенціальної ями, в якій знаходиться атом домішки. Домішок займає міжвузловини в ґратці. Згідно моделі, атом домішки може отримати флуктуацію енергії від ґратки і стрибнути в сусідню потенційну яму. Коефіцієнт дифузії такого атома дорівнює [27]:

$$D = D_0 e^{-\frac{U}{k_B T}}, \quad (1.1)$$

де $D_0 = a^2 / (q \cdot \tau_0)$, a – відстань між міжвузлями ґратки, τ_0 – час, зворотний «частоті спроб» атома вийти з потенційної ями, q – кількість ближніх ям, U – енергія активації, тобто, глибина потенційної ями, T – температура, k_B – постійна Больцмана. Для ванадію параметри стрибкової дифузії такі: $D_0 = 3.1 \cdot 10^{-8}$ м²/с, $U = 7,209 \cdot 10^{-21}$ Дж. В континуальному наближенні випадкові блукання атомів водню (протонів) по міжвузлях кристалічної ґратки описуються звичайним рівнянням дифузії [27]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c, \quad (1.2)$$

де c – концентрація атомів водню в деякому об'ємі металу, заданому координатою його центру x в момент часу t , Δ - оператор Лапласа. В тому випадку, коли на атоми домішки діє додаткова сила, у праву частину рівняння (1.2) додаються члени, які враховують потік атомів під дією цієї додаткової сили. Якщо сила \vec{F} , яка діє на атоми, характеризується градієнтом потенціалу V (тобто, $\vec{F} = -\vec{\nabla}V$), то рівняння дифузії під дією сили виглядає так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + B\vec{\nabla}c\vec{\nabla}V + Bc\Delta V, \quad (1.3)$$

де $B = D/(k_B T)$ – рухливість атому. В тому випадку, коли система знаходиться в однорідному полі, останній член рівняння (1.3) дорівнює нулю, так що:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + B\vec{\nabla}c\vec{\nabla}V. \quad (1.4)$$

Зауважимо, що в тому випадку, коли на мігруючий атом діє кілька сил, кожна з цих сил дає внесок, який визначається другим членом в рівнянні (1.4). Надалі будемо вивчати дифузію частинки під дією однорідного електричного поля та неоднорідного поля механічних напружень, які діють на атом. В цьому разі з боку електричного поля на атом діє сила $\vec{F} = -\vec{\nabla}V = e\vec{E}$, де e – заряд протону, \vec{E} - напруженість електричного поля. Механічні напруження створюють силу [5]:

$$F_g = -P\nabla\epsilon_{ii}, \quad (1.5)$$

де P – так званий тензор дипольного моменту є характеристикою матеріалу, ϵ_{ii} – сума діагональних елементів тензору деформацій. Величина P у ванадії дорівнює $P=4,8 \cdot 10^{-19}$ Дж [5]. Рівняння (1.4) з врахуванням процесів електроперенесення і рухом під дією сили електричного поля виглядає так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + \frac{D \cdot e \cdot \vec{E}}{k_B T} \vec{\nabla}c - \frac{D \cdot P}{k_B T} \vec{\nabla}c \vec{\nabla}\epsilon_{ii} - \frac{D \cdot c \cdot P}{k_B T} \Delta\epsilon_{ii}. \quad (1.6)$$

В рівнянні (1.6) перший член в правій частині описує процес дифузії, другий – електроперенесення, а третій і четвертий члени – рух частинок під дією механічних напружень.

Другим ефектом, який з'являються при дії сили, пов'язаної з градієнтом деформації, є поява так званої «концентрації накопичення» [29], тобто, граничної концентрації, при якій в деякому місці зразку (для розподілу Гауса таким місцем є центр ваги розподілу) потік протонів під дією механічних напружень стає більшим за дифузійний потік, і в такому місці відбувається накопичення водню.

1.2 Рівняння Паулі.

Так зване рівняння Паулі (master equation) є, по суті, рівнянням типу «збільшення-зменшення» частинок з даного міжвузля в сусідні міжвузля. Розглянемо найпростіший випадок одновимірного нескінченного ланцюга потенційних ям однакової глибини (тобто, міжвузлі, в які стрибає атом домішки). Будемо вважати, що середній час життя атому домішки в такій потенційній ямі дорівнює λ^{-1} , тобто, ймовірність стрибка з потенційної ями дорівнює λ . Якщо $G(l, t)$ є ймовірністю знаходження частинки у міжвузлі l в момент часу t , то зміна ймовірності $G(l, t)$ дорівнює [7, 8, 28] :

$$\frac{dG(l, t)}{dt} = \lambda \sum_{l'} [P(l - l')G(l', t) - P(l' - l)G(l, t)], \quad (1.7)$$

де $P(l - l')$ - ймовірність стрибка з міжвузля l' в міжвузля l . Перший член у правій частині рівняння (1.1) є ймовірністю того, що атом домішки стрибне з міжвузля l' у міжвузля l , а другий член описує ймовірність того, що атом домішки стрибне з міжвузля l у міжвузля l' . У наближенні ближчих сусідів, коли для одновимірного випадку стрибки можливі тільки до найближчих сусідніх міжвузля справа і зліва від заданого міжвузля l , рівняння (1.7) зводиться до одновимірного рівняння дифузії [28]. Розрахунок середнього квадрату зміщення атому домішки $\overline{X^2}(n)$ після n стрибків та зміщення середнього положення атому домішки $\overline{X}(t)$ протягом цього часу дають такі результати [7, 28]:

$$\overline{X^2}(t) = a^2 \lambda t = 2Dt, \quad (1.8)$$

$$\overline{X}(t) = a \cdot (p_+ - p_-) \lambda t, \quad (1.9)$$

де a – відстань між міжвузлями, $D = \frac{a^2}{2} \lambda$ – коефіцієнт дифузії, p_+, p_- – ймовірності стрибка направо та наліво у сусідні міжвузля, відповідно.

Порівнюючи отриманий в рамках рішення рівняння Паулі вираз (1.2) з виразом (1.8), можна зробити висновок, що значення λ дорівнює:

$$\lambda = \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{U}{k_B T}}. \quad (1.10)$$

1.3 Теорія дисперсійного переносу домішок впровадження.

Вплив дефекту на дифузію домішок впровадження зводиться до утворення зв'язаного стану з атомом домішку (наприклад, підвищена концентрація густини електронів поблизу домішку, що змушує домішок рухатись поблизу дефекту разом з власною електронною хмарою). При дифузії домішку такий зв'язаний стан можна описати потенційною ямою, яка глибша, ніж потенційні ями у міжвузлях ідеальної кристалічної ґратки. Таким чином, в моделі випадкових блукань найбільш характерною особливістю блукань домішку в металі з дефектами є присутність потенційних ям різної глибини. Модель випадкових блукань, в якій врахована присутність потенційних ям різної глибини, побудована в рамках теорії дисперсійного переносу (так звана теорія випадкових блукань з неперервним часом (CTRW) [6 - 8]. В рамках цієї моделі виводиться узагальнене рівняння Паулі [7]. Якщо, так само, як і в попередньому підрозділі, $G(l, t)$ - ймовірність того, що атом домішку знаходиться в час t у міжвузлі l , то зміна цієї ймовірності з часом дорівнює:

$$\frac{dG(l, t)}{dt} = \int_0^t \Phi(t - t') \sum_{l'} [P(l - l') G(l', t) - P(l - l') G(l, t')] dt', \quad (1.11)$$

де $\Phi(t)$ - так звана функція пам'яті, $P(l - l')$ - ймовірність стрибка на відстань l . В теорії припускається, що ймовірність стрибка частинки з міжвузля l_0 до

міжвузля l за момент часу Δt дорівнює добутку $\Psi(t)P(l - l_0)$, де $\Psi(t)$ – ймовірність виходу частинки з міжвузля l_0 за час $t + \Delta t$. Перетворення Лапласу $\Phi(u)$ та $\Psi(u)$ функцій $\Phi(t)$ та $\Psi(t)$ пов'язані між собою наступним співвідношенням:

$$\Phi(u) = \frac{u\Psi(u)}{1-\Psi(u)}. \quad (1.12)$$

З рівнянь (1.11), (1.12) слідує, що при $\Psi(t) = \lambda e^{-\lambda t}$ (тобто, для одної глибини для всіх потенційних ям, величина λ грає роль ймовірності виходу з ями), рівняння (1.11) стає рівнянням Паулі, яке є мікроскопічним аналогом рівняння дифузії.

З виразу (1.11) видно, що ймовірність стрибка з даного міжвузля в сусіднє міжвузля розглядається, як добуток ймовірності виходу частинки з міжвузля на ймовірність стрибка у праве або ліве міжвузля (якщо ми обмежимося тільки розглядом стрибків в найближчі міжвузля). Тим самим, ймовірність виходу частинки з даного міжвузля відділено від ймовірності її переміщення в ґратці. Це значить, що в цій теорії можна вільно задавати функцію $\Psi(t)$ виходу частинки з даного міжвузля як суму ймовірностей виходу, тобто, як функцію, яка враховує різну глибину потенційних ям. Така задача була вирішена в роботі [6]. Було прийнято, що в ланцюгу потенційних ям існують ями з двома значеннями середнього часу життя, а саме λ_1^{-1} та λ_2^{-1} . Вважається, що потенційні ями з часом життям в них частинки λ_2^{-1} розподілені випадково вздовж ланцюга з концентрацією c . Тоді функція $\Psi(t)$ має такий вигляд [6]:

$$\Psi(t) = (1 - c)\lambda_1 e^{-\lambda_1 t} + c\lambda_2 e^{-\lambda_2 t}. \quad (1.13)$$

В результаті розрахунків [6] було отримано середній квадрат зміщення $\overline{X^2}$ атому домішки за час t та середнє зміщення атому домішки \overline{X} при електроперенесенні:

$$\overline{X^2}(t) = \frac{\overline{l^2}}{t} t + \frac{c(1-c)(\lambda_2 - \lambda_1)^2 \overline{l^2}}{[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]^2} \{1 - e^{-[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]t}\}, \quad (1.14)$$

$$\bar{X}(t) = \frac{\bar{l}}{\bar{t}}t + \frac{c(1-c)(\lambda_2 - \lambda_1)^2 \bar{l}}{[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]^2} \{1 - e^{-[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]t}\}, \quad (1.15)$$

$$\bar{t} = \frac{c}{\lambda_2} + \frac{(1-c)}{\lambda_1}, \quad \bar{l}^2 = \sum_l l^2 P(l), \quad \bar{l} = \sum_l l P(l). \quad (1.16)$$

Величина \bar{t} є середнім часом життя частинки в міжвузлі. З виразів (1.14) та (1.15) видно, що величини $\bar{X}^2(t)$ і $\bar{X}(t)$ мають однакову залежність від часу. Для коефіцієнту дифузії $D = (1/2) d\bar{X}^2(t)/dt$ в роботі [6] розраховано коефіцієнти дифузії при малому часі дифузії $t \ll \tau$ та великому часі дифузії $t \gg \tau$, де $\tau = [(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]^{-1}$, при умовах $c \ll 1$, $\lambda_2 \ll c \cdot \lambda_1$:

$$D_{t \ll \tau} = \frac{\lambda_1 \bar{l}^2}{2}, \quad (1.17)$$

$$D_{t \gg \tau} = \frac{\lambda_1 \lambda_2 \bar{l}^2}{2[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]}. \quad (1.18)$$

Аналогічні результати можуть бути отримані для швидкості електроперенесення $V = d\bar{X}/dt$ [6]. Фізичний зміст апроксимації (1.17) полягає в тому, що при малому часі дифузії коефіцієнт дифузії визначений переважно дифузією по міжвузлях з λ_1 . Однак, при $t \gg \tau$ коефіцієнт дифузії визначається переважно дифузією по міжвузлях з ймовірністю виходу λ_2 , так що при $c \ll 1$ апроксимацією (1.18) є вираз $D_{t \gg \tau} \approx \lambda_2 \bar{l}^2 / (2 \cdot c)$.

1.4 Постановка задачі.

У Вступі указано, що метою досліджень є встановлення характеру змін дифузійних процесів та електроперенесення водню в плівках ванадію з дефектами при врахуванні існування деформацій пружного розтягу в околі дефектів.

Для досягнення поставленої мети сформульовано такі завдання:

а) змодельовати структуру, яка складається з потенційних ям з двома різними глибинами. Ця структура грає роль металу з точковими дефектами;

- б) розрахувати розподіли ймовірностей знаходження атому у потенційних ямах для процесів дифузії та електроперенесення в залежності від часу і визначити коефіцієнти дифузії та швидкість електроперенесення у системі без розподілу механічних напружень, спричинених атомами дефектів;
- г) змодельовати розподіл механічних напружень і ввести їх в задачу випадкових блукань;
- д) за допомогою методики, описаної в пункті б), визначити коефіцієнти дифузії та швидкість електроперенесення у системі з розподілом механічних напружень в околі дефектів.
- е) порівняти коефіцієнти дифузії та швидкості електроперенесення, отримані в системі без впливу механічних напружень, з відповідними величинами, отриманими з врахуванням напружень, створених дефектами.

Описані вище пункти були реалізовані в ході роботи. В наступному розділі описана модель процесу і методика розрахунків, а в розділі 3 представлені результати розрахунків.

Обговоримо тепер питання, які саме дефекти моделюються в моделі випадкових блукань. Оскільки процес випадкових блукань частинки по потенційним ямам стосується мікроскопічних масштабів, природно «глибокі» ями ототожнити з точковими дефектами (центрами дилатації), а саме з домішковими атомами великих розмірів. Оскільки модель квазіодновимірна, то застосування її до опису механічних напружень, утворених такими дефектами, як дислокації або межі зерен, не є коректним. В моделі, яка розвинута в цій роботі, відстані між потенційними ямами однакові, а глибини ям можуть приймати тільки два характерних значення. Отже, наша модель описує міграцію частинки в металі, в якому є точкові дефекти (центри дилатації). Крім того, можливе застосування моделі в нанокристалічних матеріалах з розмірами кристалітів близько 10 нм. В цих матеріалах утворюється однорідна структура, яка близька до структури аморфних матеріалів. Дифузю частинки в такій

структурі можна представити як випадкові блукання по потенційним ямам різної глибини, однак відстані між ямами і глибини ям повинні мати деякий розбіг. Тим не менш, модель з деякими доповненнями може бути застосована для опису дифузії водню в нанокристалічних матеріалах.

2 МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ ДИФУЗІЇ І МЕТОДИКА РОЗРАХУНКІВ

2.1 Розрахунки розподілів концентрацій в континуальній моделі.

Для розрахунків розподілів концентрацій в полі концентраційних напружень був використаний вираз (1.6). Це рівняння вирішувалось методом сіток. В кінцевих різницях рівняння (1.6) записується так:

$$c_i^t = c_i^{t-1} + \eta(c_{i+1}^{t-1} - 2c_i^{t-1} + c_{i-1}^{t-1}) + \mu(c_{i+1}^{t-1} - c_{i-1}^{t-1}) - \lambda(c_{i+1}^{t-1} - c_{i-1}^{t-1}) - \nu \cdot c_i^{t-1}, \quad (2.1)$$

$$\lambda = (D \cdot P \cdot \nabla \varepsilon_{ii} \cdot \Delta t) / (k_B \cdot T \cdot 2\Delta x), \quad \nu = (D \cdot P \cdot \Delta \varepsilon_{ii} \cdot \Delta t) / (k_B \cdot T), \quad (2.2)$$

$$\mu = (D \cdot e \cdot E \cdot \Delta t) / (k_B \cdot T \cdot 2\Delta x), \quad (2.3)$$

де c_i^t – концентрація водню в точці i в момент часу t , Δx та Δt – кроки по координаті та по часу, відповідно. Параметри розрахунку для ванадію були такі:

$$D = D_0 e^{-\frac{U}{k_B T}}, \quad D_0 = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}, \quad U = 7,209 \cdot 10^{-21} \text{ Дж}, \quad T = 300 \text{ К}, \quad E = 0,3 \text{ В/м},$$

$$P = 4,8 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}, \quad \Delta t = 10^{-3} \text{ с}, \quad \Delta x = 10^{-5} \text{ м}.$$

Після розрахунків розподілів координат знаходили перший та другий моменти цих розподілів і будували залежності $\bar{X} = f_1(t)$ та $\bar{X}^2 = f_2(t)$. Згідно теорії дифузії [27], в одновимірному випадку повинні виконуватись співвідношення $\bar{X}^2 = 2Dt$ та $\bar{X} = (DeE)/(k_B \cdot T) \cdot t$.

2.2 Опис моделі випадкових блукань по ланцюгу потенційних ям різної глибини.

Процес випадкових блукань по ланцюгу потенційних ям було організовано так. Спершу задавався потенційний рельєф, тобто, для кожної потенційної ями в ланцюгу за допомогою випадкового процесу задавалась ймовірність виходу з цієї ями (число від нуля до одиниці). Крім того, для кожної

потенційної ями визначались ймовірності стрибка вліво від ями і вправо від ями. В початковий момент часу частинка була розміщена у потенційній ямі з номером нуль. За допомогою генератора випадкових чисел вибиралось число від нуля до одиниці, і, якщо це число перевищувало ймовірність виходу з ями, то вважалось, що частинка покинула свою потенційну яму. Після цього генерувалось наступне випадкове число. Якщо це число не перевищувало задану ймовірність стрибка частинки вправо від тої ями, де вона знаходилась, до координати частинки прибавлялась одиниця, і вважалось, що частинка стрибнула у потенційну яму справа від себе і т. д. Після заданого числа стрибків координата частинки записувалась. Вважалось, що даний «експеримент» закінчено. Після цього потенційний рельєф задавався заново, частинка знову розміщувалась у ямі з індексом «нуль», і «експеримент» повторювався. Результатом знову була фіксація номера ями, в якій частинка опинилась в кінці процесу. Задавалось від $1 \cdot 10^5$ до $1 \cdot 10^6$ повторів «експерименту». Зауважимо, що для всіх повторів задавалось одне й те саме число спроб на успішний вихід з потенційної ями. Таким чином, якщо потенційна яма була глибока, то при тисячі спроб частинка виходила з потенційних ям значно менше разів, ніж частинка, яка виходила з «мільких» потенційних ям. Після закінчення всіх повторів розраховувалась частота зупинки частинки в ямі з даним номером, а саме, кількість зупинок частинки в даній ямі ділилось на кількість повторів. Ці частоти, відкладені графічно від номеру ями ϵ , по суті, розподілом ймовірностей $G_a(x, t)$ перебування частинки у ямі з заданим номером (тобто, з заданою координатою x) після часу дифузії t . Перший і другий моменти цього розподілу (тобто, середнє зміщення під дією сили та середній квадрат зміщення) знаходились згідно таким виразам:

$$\bar{X} = \frac{\int_{-L}^L x \cdot G_a(x, t) dx}{\int_{-L}^L G_a(x, t) dx}, \quad (2.4)$$

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

де розмір системи становить $2L$.

Зауважимо, що застосовуючи вирази (2.4) та (2.5) можна знайти коефіцієнт дифузії в тому випадку, коли розподіл ймовірностей $G_a(x, t)$ має вигляд функції Гауса.

3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Ефекти, пов'язані з потоками протонів у місця з більшою концентрацією водню.

В цьому підрозділі розглянуто рішення рівняння дифузії, в якому враховано концентраційне розширення ґратки ванадію, яке приводять до появи додаткових потоків протонів, направлені в місця, де ґратка розширена. Проведемо розрахунки на основі підходу, продемонстрованого нами в роботі [29]. На рисунку 3.1 показані залежності концентрацій водню від координати x як для процесу «звичайної» дифузії (штрихова лінія), так і для процесу дифузії з додатковими потоками (лінія). Обидві залежності описуються гаусівською функцією. Вигляд функції $c(x)$, отриманої в процесі дифузії з додатковими потоками, свідчить про те, що ефективний коефіцієнт дифузії в цьому випадку зменшується. Цей результат легко пояснити. Потоки атомів водню, які направлені в місця розширення кристалічної ґратки, протилежні дифузійним потокам, і в результаті розширення розподілу концентрацій уповільнюється.

Висновок з розгляду описаних вище ефектів полягає в тому, що при дії концентраційних напружень дифузійний потік в деяких місцях зразку зменшується, і це зменшення приводить до зменшення величини середньоквадратичного зміщення мігруючих атомів. Розподіли концентрації, розраховані в такій моделі, повинні відрізнятись від розподілів, які можуть бути отримані при розрахунках моделі з пружними деформаціями ґратки поблизу

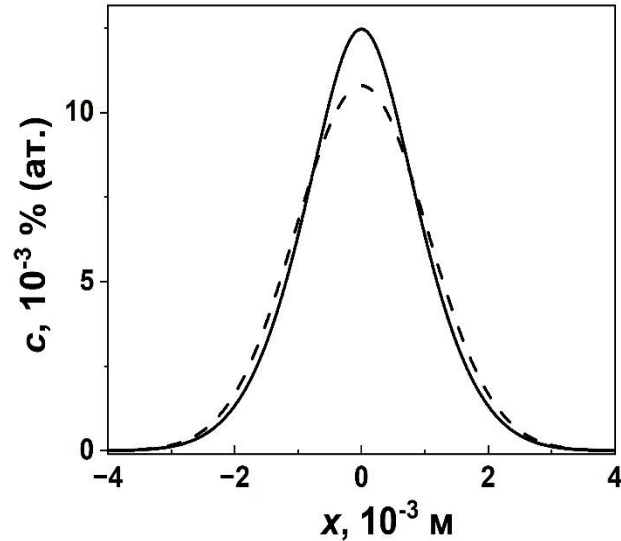


Рисунок 3.1 - Залежності $c(t)$ при $t = 10$ с для рішення рівняння дифузії без врахування потоку протонів в місця з більшою концентрацією водню (штрихова лінія) та з врахуванням цього потоку (жирна лінія).

дефектів. Відмінність моделей полягає в тому, що у випадку дифузії в полі напружень, утворених дефектами, зміни в коефіцієнті дифузії не залежать від концентрації водню. Тому описаний ефект впливу концентраційних напружень на дифузію не врахований у моделі випадкових блукань частинки. В реальному експерименті обидва ефекти мають місце.

3.2 Дифузія та електроперенесення частинки в ланцюгу потенційних ям однакової глибини.

В нашому опису ефектів, пов'язаних з дією градієнта деформації на дифузію протонів, були розглянуті тільки ті ефекти, які виникають при неоднорідному розподілі концентрацій вздовж зразків. Однак, при наявності дефектів кристалічної ґратки, виникають постійні розподіли механічних напружень поблизу дефектів, які не пов'язані з присутністю протонів. У вступі було відмічено, що дефекти утворюють зв'язані стани з протонами, і що такі

зв'язані стани можна інтерпретувати як глибокі потенційні ями для мігруючого протона («пастки»). Ці «пастки» оточені полем деформацій, дія якого приводить до накопичення в них водню. Таким чином, «пастки» можна описати як потенційні ями, глибші, ніж потенційні ями для мігруючих протонів в ідеальній ґратці, оточені полем механічних напружень. Прийняти до уваги потенційний рельєф для такої задачі можна за допомогою моделі випадкових блукань частинки по потенційним ямам різної глибини. Однак, при розробці такої моделі слід провести спочатку тестові розрахунки для моделі потенційних ям однакової глибини. Такі розрахунки проведені в цьому підрозділі.

Розглянемо частинку, яка робить випадкові блукання по ланцюгу потенційних ям однакової глибини. Для подальшого розгляду зручно ввести нормалізовані (безрозмірні) одиниці довжин і часу: довжини нормалізовані на величину міжатомної відстані a , а час нормалізований на середній час перебування частинки в потенційній ямі ідеальної ґратки при заданій температурі.

Розподіл частоти зупинок (або, іншими словами, ймовірності знаходження) $G_a(x, n)$ частинки в ямах нескінченного ланцюга потенційних ям однакової глибини з параметром $\lambda = 0,9$ при дифузії після випадкових блукань протягом $n = 200$, $n = 400$ та $n = 600$ кроків показаний на рисунку 3.2 (а) (криві 1, 2, 3, відповідно). Розподіли $G_a(x, n)$ при електроперенесенні частинки при значенні параметру $\Delta p = p_+ - p_- = 0,12$ після випадкових блукань протягом тієї самої кількості 200, 400, 600 кроків показано на рисунку 3.2 (б). Коефіцієнт дифузії частинок D , розрахований з залежності $G_a(x, n)$ згідно виразу (3.1), дорівнює $D = 0,451$, що повністю узгоджується зі значенням $D = (\lambda \bar{l}^2)/2 = 0,45$, отриманим з рішення рівняння Паулі при $\lambda = 0,9$, $\bar{l}^2 = 1$. Зауважимо, що при рішенні задачі математичної фізики для дифузії та електроперенесення речовини з нескінченно тонкого шару замість $G_a(x, n)$ розраховують просторові

та часові залежності концентрації $c(x, t)$ речовини, яка розповсюджується дифузійним шляхом. Таким чином, є певна аналогія між величинами $G_a(x, n)$ та $c(x, t)$.

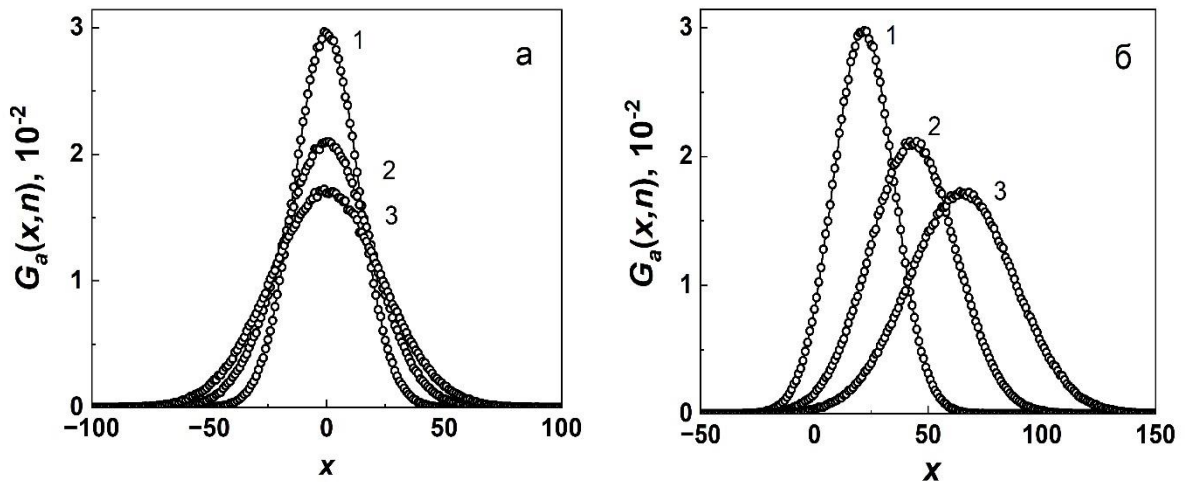


Рисунок 3.2 – Залежності $G_a(x, n)$ для процесу дифузії (а) та електроперенесення частинки (б) для $n=200$ (крива 1), $n=400$ (крива 2) та $n=600$ (крива 3).

На рисунку 3.3 показано, що залежності $G_a(x, n)$ для дифузії та для електроперенесення частинок добре описується виразом для дифузії з нескінченно тонкого шару [27]:

$$G_a(x, n) = \frac{\alpha}{2\sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{(x-\bar{X})^2}{4Dn}}, \quad (3.1)$$

Залежність середнього квадрату зміщення частинки $\overline{X^2}$ від числа стрибків n показана на рисунку 3.4 як для процесу дифузії без прикладеного електричного поля (кружки), так і для процесу електроперенесення (ромби). Згідно виразу (1.8) ця залежність повинна бути лінійною функцією n з нахилом $2D$. Коефіцієнти дифузії D , знайдені з наведеної залежності згідно виразу $D = \overline{X^2}/2n$, дорівнюють $0,455 \pm 0,001$ для процесу дифузії без електроперенесення

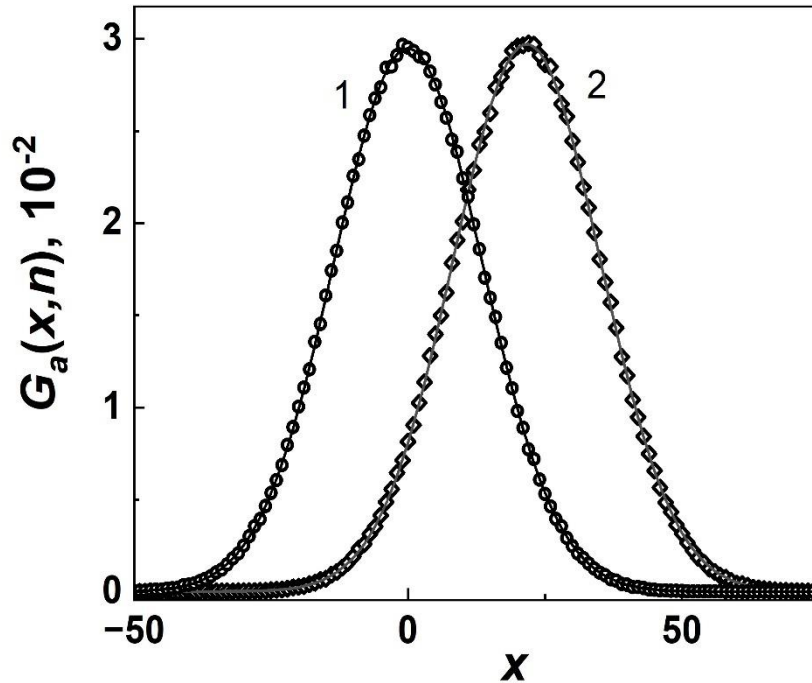


Рисунок 3.3 – Залежності $G_a(x, n)$ при $n = 200$ для процесу дифузії (крива 1, кружки) та електроперенесення частинки (крива 2, ромби). Лінії – апроксимація кривих за допомогою виразу (3.1).

та $0,4500 \pm 0,0002$ для процесу дифузії при електроперенесенні. Наведені значення коефіцієнта дифузії добре узгоджуються з отриманим раніше значенням $D = 0,450$. Крім того, ми довели, що значення коефіцієнту дифузії однакові при дифузії без електроперенесення та при електроперенесенні. Залежність $\bar{X}(n)$, отримана при електроперенесенні частинки з $\Delta p = p_+ - p_- = 0.12$ показана на рисунку 3.4. Ця залежність є прямою з нахилом $0,108000 \pm 0,000002$. Швидкість електроперенесення v , розрахована згідно виразу (1.9), який отримано з рішення рівняння Паулі (1.7), дорівнює:

$$v = \frac{d\bar{X}(t)}{dt} = a \cdot (p_+ - p_-)\lambda. \quad (3.2)$$

При $a = 1$, $\lambda = 0,9$, $p_+ - p_- = 0,12$, значення v дорівнює $0,108$. Це значення швидкості електроперенесення співпадає зі значенням, отриманим в стрибковій

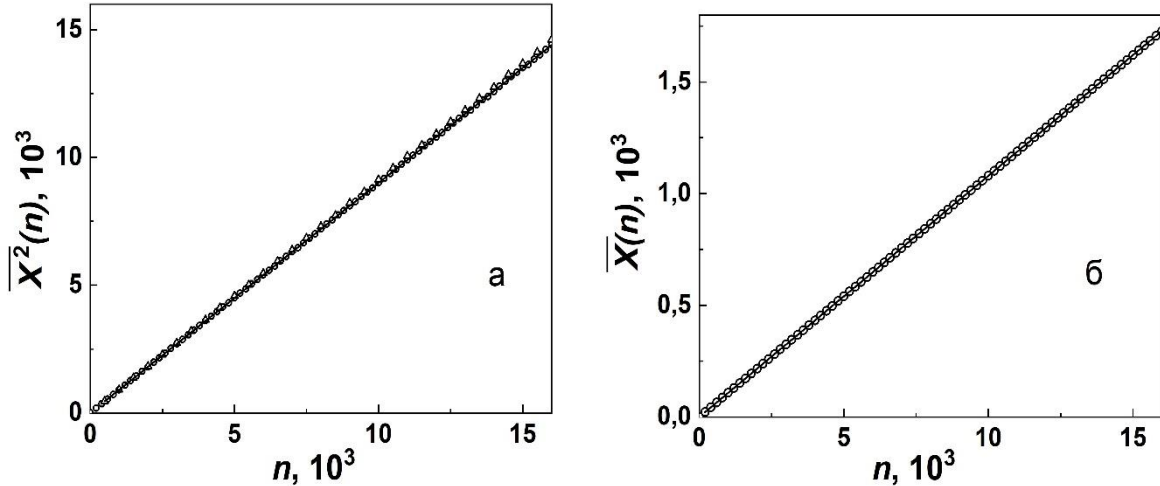


Рисунок 3.4 – Залежність $\overline{X^2(n)}$ для процесу дифузії (трикутники) та електроперенесення частинки (кружки) (а). Лінія – залежність $\overline{X^2(t)} = 2Dn$ з $D=0,450$. (б) - Залежність $\overline{X(n)}$ для процесу електроперенесення (кружки). Лінія – апроксимація згідно виразу (1.15). Нахил залежності $\overline{X(n)}$ дорівнює $0,108000 \pm 0,000002$.

моделі. Таким чином, можна зробити висновок, що розроблена стрибкова модель адекватно описує як дифузію, так і електроперенесення частинок в ланцюгу потенційних ям однакової глибини.

З рисунку 3.3 видно, що ширина і висота максимуму $G_a(x, n)$ при електроперенесенні залишаються такими самими, як і при дифузії без електроперенесення. Це значить, що при електроперенесенні максимум $G_a(x, n)$ зміщується вздовж осі x , як ціле, і електроперенесення зводиться тільки до цього зміщення.

3.3 Дифузія частинки в ланцюгу потенційних ям з різними глибинами.

В цьому підрозділі будуть обговорені результати моделювання процесів дифузії частинки в ланцюгу потенційних ям, в якому глибокі ями

(«пастки») розподілені з заданою ймовірністю c поміж «неглибоких» потенційних ям.

Розглянемо спочатку процес дифузії без електроперенесення. Залежності $\overline{X^2}(n)$ при великих значеннях n показані на рисунку 3.5 для значень $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,1$ і для різних значень концентрацій c «пасток»: $c = 0,05$ (кружки),

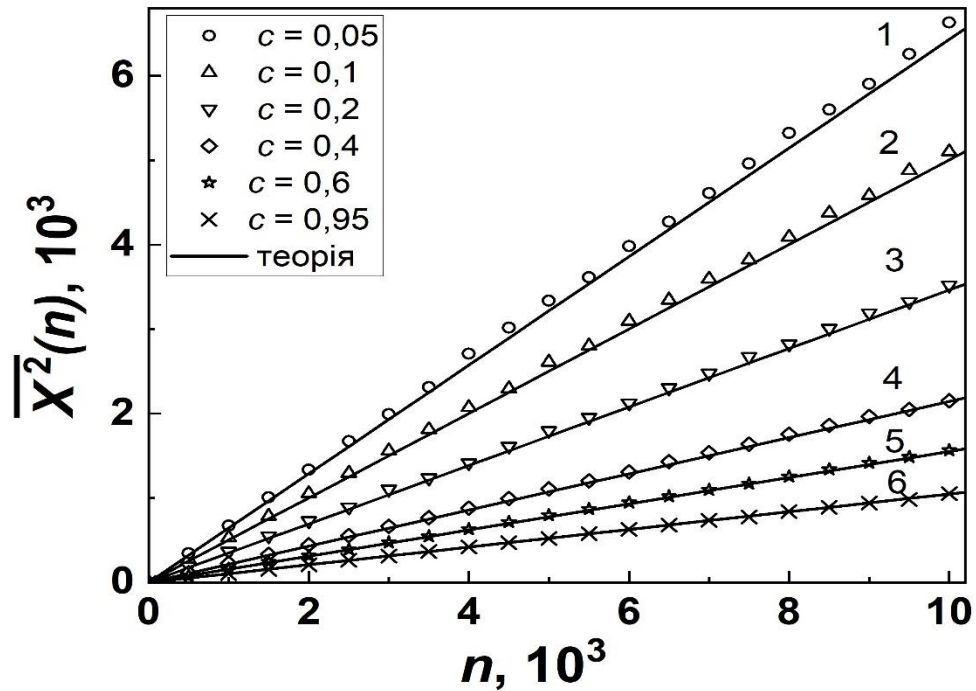


Рисунок 3.5 – Залежності $\overline{X^2}(n)$ при великих значеннях n для $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,1$ для концентрацій c «пасток»: $c = 0,05$ (кружки), $c = 0,1$ (трикутники), $c = 0,3$ (перевернуті трикутники), $c = 0,4$ (ромби), $c = 0,6$ (зірки), $c = 0,95$ (хрестики). Лінії 1-6 – розрахунок за допомогою виразу (1.14).

$c = 0,1$ (трикутники), $c = 0,3$ (перевернуті трикутники), $c = 0,4$ (ромби), $c = 0,6$ (зірки), $c = 0,95$ (хрестики). Лініями позначені значення $\overline{X^2}(n)$, отримані з виразу (1.14) при заданих концентраціях «пасток». Асимптоти коефіцієнту дифузії, які отримано з виразу (1.14) при малих значеннях n та великих значеннях n такі [6]:

$$D_{n \ll \tau} = \frac{1}{2} a^2 \lambda_1, \quad (3.3)$$

$$D_{n \gg \tau} = \frac{1}{2} \frac{a^2 \lambda_1 \lambda_2}{[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]}, \quad (3.4)$$

де $\tau = [(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]^{-1}$, $a=1$. Розраховані згідно виразу (3.4) коефіцієнти дифузії дорівнюють $D = 3,21 \cdot 10^{-1}$ (крива 1), $D = 2,50 \cdot 10^{-1}$ (крива 2), $D = 1,73 \cdot 10^{-1}$ (крива 3), $D = 1,107 \cdot 10^{-1}$ (крива 4), $D = 7,76 \cdot 10^{-2}$ (крива 5), $D = 5,23 \cdot 10^{-2}$ (крива 6). Залежності 1-6 на рисунку 3.5 добре апроксимуються лініями $\overline{X^2}(n) = 2D \cdot n$ з цими значеннями D . Зауважимо, що значення $\overline{X^2}(n)$, розраховані в моделі для залежностей 1 – 3 на рисунку 3.5, більші, ніж розраховані згідно теорії дисперсійного переносу. Одна з причин, що приводять до завищених значень $\overline{X^2}(n)$, полягає у відмінності між теорією дисперсійного переносу та моделлю випадкових блукань. Згідно теорії дисперсійного переносу, в деякій області простору задана функція ймовірності виходу частинки з потенційної ями, яка враховує всі можливості для виходу, тобто, всі глибини потенційних ям. В моделі випадкових блукань для заданої області простору, де знаходиться потенційна яма, ми задаємо глибину цієї ями, тобто, точно визначаємо ймовірність виходу частинки з ями. В такій моделі можливі достатньо довгі послідовності потенційних ям однієї глибини, які не враховані у теорії дисперсійного переносу. При малій концентрації «пасток» довгі послідовності неглибоких потенційних ям будуть визначати завищене значення $\overline{X^2}(n)$. Саме ця причина приводить і до відхилень розрахованих значень $\overline{X^2}(n)$ від значень, отриманих з теорії дисперсійного переносу при малих n , коли $\overline{X^2}(n)$ визначено виразом (3.2). На рисунку 3.6(а) показана залежність $\overline{X^2}(n)$ для параметрів $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,2$, $c = 0,1$. Відношення $\lambda_2/\lambda_1 \approx 0,22$. Видно, що відхилення розрахованої залежності $\overline{X^2}(n)$ від залежності (1.2) невелике, хоча систематичне. Однак, при відношенні $\lambda_2/\lambda_1 \approx 0,0056$ (рисунок 3.6 (б)), існує дуже сильна різниця між цими двома залежностями. Видно, що теорія

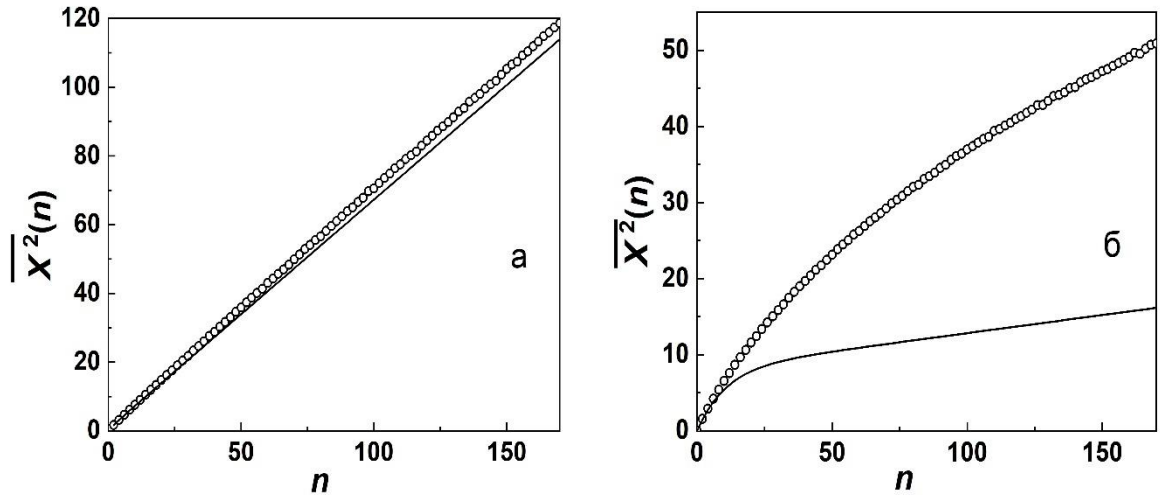


Рисунок 3.6 – Залежності $\overline{X^2(n)}$ при малих значеннях n для $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,2$, $c = 0,1$ (а) та $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,005$, $c = 0,1$ (б). Лінії – розрахунок за допомогою виразу (1.14). Значення $\lambda_2/\lambda_1 \approx 0,0056$ в десять разів менше, ніж для залежності (1) на рисунку 3.5.

дисперсійного переносу перестає адекватно описувати результати моделі. Причиною цього є названа раніше різниця між моделями. Однак, ця різниця перестає бути суттєвою при великих значеннях n (тобто, при $n \gg 1$), і нахил залежності $\overline{X^2(n)}$ знову дорівнює величині (3.4). Зауважимо, що описаний ефект утворення довгих послідовностей потенційних ям однакової глибини є властивістю моделі випадкових блукань і не пов'язана з недостатністю усереднення.

3.4 Електроперенесення частинки в ланцюгу потенційних ям з різними глибинами.

Для виявлення характерних особливостей поведінки зміщення центра ваги розподілу ймовірностей перебування частинки в потенційних ямах розглянемо процес електроперенесення при великих значеннях різниці ймовірностей стрибків вправо та вліво $\Delta p = p_+ - p_-$. При типових значеннях електричного

поля в експериментах по електроперенесенню від 0,1 до 100 В/м значення Δp змінюється від $\Delta p \approx 10^{-8}$ до $\Delta p \approx 10^{-5}$. Ми розширимо інтервал Δp до значення $\Delta p \approx 10^{-1}$ для того, щоби показати ті зміни, які відбуваються при електроперенесенні при зміні величини електричного поля.

Залежності $\bar{X}(n)$ при малих та великих значеннях n показані на рисунках 3.7 (а), (б), відповідно. Згідно теорії дисперсійного переносу, з виразу (1.15)

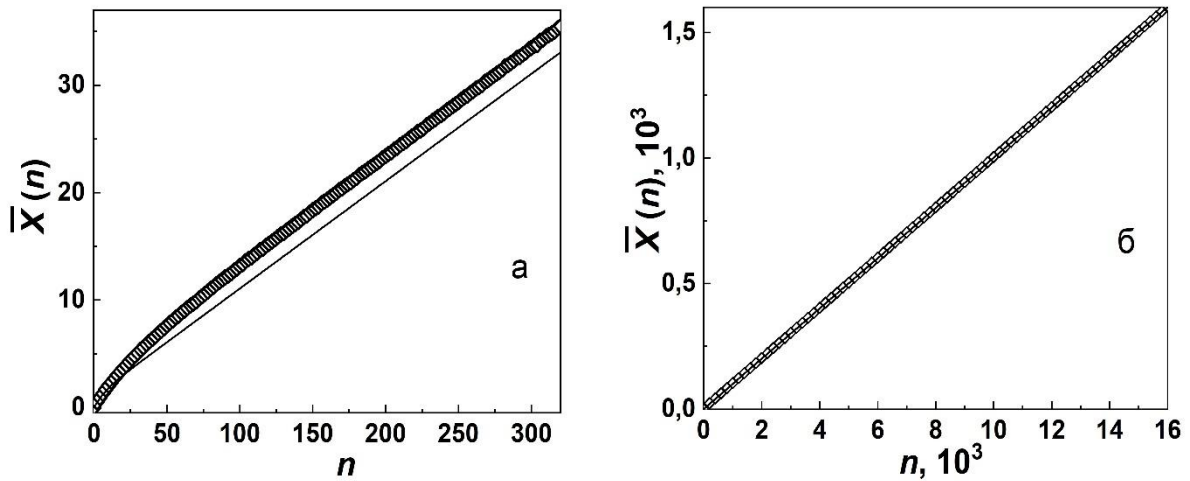


Рисунок 3.7 – Залежності $\bar{X}(n)$ при малих значеннях n (а) та для великих n (б) для $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,05$, $c = 0,1$ та $\Delta p = 0,3$. Лінії – розрахунок згідно виразу (1.15).

слідують асимптотичні вирази для швидкості електроперенесення $v = d\bar{X}/dn$:

$$v_{n \ll \tau} = a\lambda_1\Delta p, \quad (3.5)$$

$$v_{n \gg \tau} = \frac{a\lambda_1\lambda_2\Delta p}{[(1-c)\lambda_2 + c\lambda_1]}. \quad (3.6)$$

Нахил залежності $\bar{X}(n)$ на рисунку 3.7 (б) дорівнює $0,10000 \pm 0,00001$, що повністю співпадає зі значенням $v=0,1$, яке розраховане з виразу (3.6).

З наведених прикладів можна зробити висновок, що та сама названа нами причина, яка приводить до відхилення розрахованих в нашій моделі значень

$\overline{X^2}(n)$ від величин, розрахованих згідно теорії дисперсійного переносу, має місце і для розрахунків $\overline{X}(n)$.

3.5 Деформація розподілів ймовірностей знаходження частинки в потенційних ямах при великих значеннях Δp .

В підрозділі 3.1 було показано, що при електроперенесенні розподіл ймовірності знаходження частинки $G_a(x, n)$ по потенційним ямам однакової глибини зміщується вздовж осі x , як ціле (рисунок 3.3), і залежності середнього квадрату зміщення атому при дифузії і при електроперенесенні співпадають. В ланцюгу потенційних ям різної глибини при великих значеннях Δp ці висновки не вірні. На рисунку 3.8 показано, що залежність $\overline{X^2}(n)$, розрахована при процесі

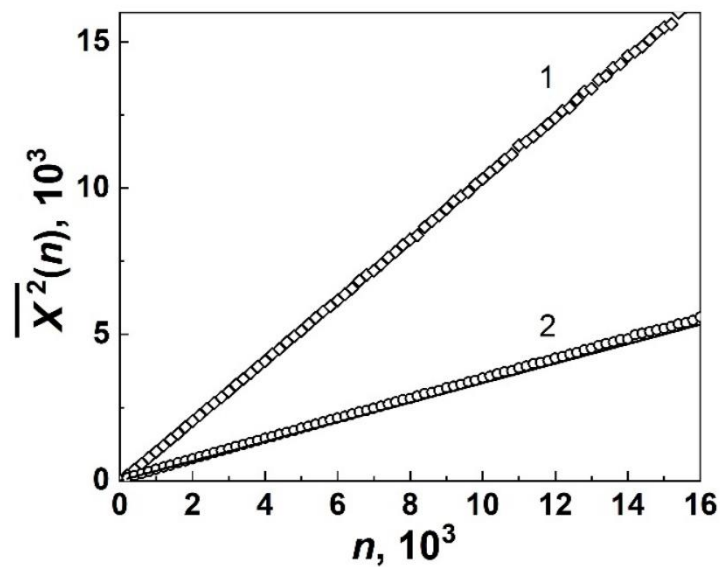


Рисунок 3.8 – Залежності $\overline{X^2}(n)$, розраховані при ($\Delta p = 0,3$, крива 1, ромби) та при $\Delta p = 0$ (крива 2, кружки). Лінія – розрахунок згідно виразу (1.14).

електроперенесення при значеннях параметрів $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,05$, $c = 0,1$ та $\Delta p = 0,3$ (рисунок 3.2, залежність 1, ромби) не співпадає з залежністю $\overline{X^2}(n)$, розрахованої при процесі дифузії при $\Delta p = 0$ (рисунок 3.8, залежність 2,

кружки). Залежність $\overline{X^2}(n)$, розрахована згідно виразу (1.14), показана на рисунку 3.8 лінією. Причиною збільшення нахилу залежності $\overline{X^2}(n)$ при електроперенесенні є не збільшення коефіцієнту дифузії, а деформація функції розподілу $G_a(x, n)$ при електроперенесенні, додаткова дія електричного поля.

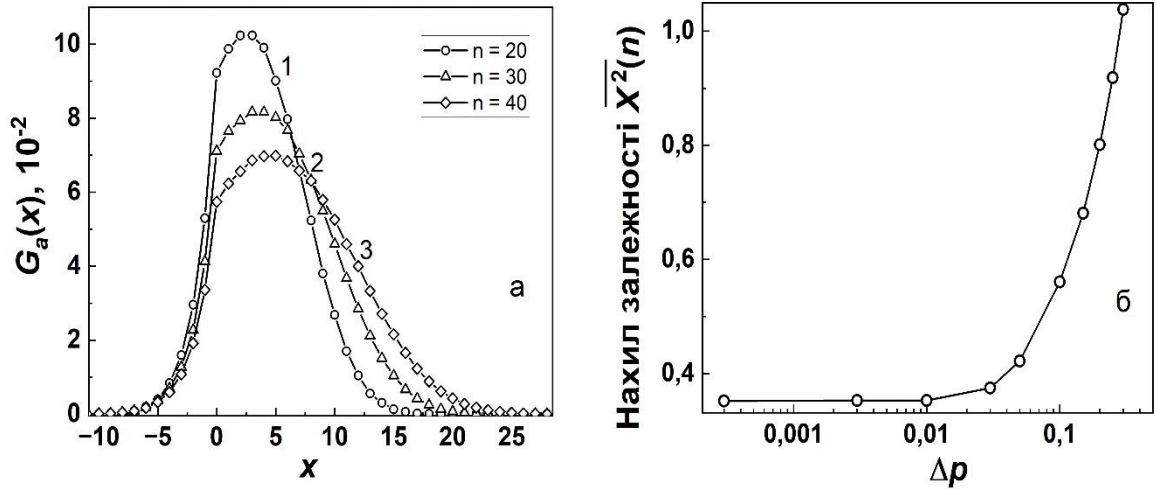


Рисунок 3.9 – (а) залежності $G_a(x)$, розраховані при процесі електроперенесення ($\Delta\rho = 0,3$) після $n=20$ (кружки), після $n=30$ (трикутники) та $n=40$ (ромби); (б) – залежність нахилу залежності $\overline{X^2}(n)$ від $\Delta\rho$.

На рисунку 3.9 (а) показані функції $G_a(x, n)$ при малих значеннях n . Видно, що розподіл $G_a(x, n)$ не має вигляду розподілу Гауса і є сильно деформованим. Ця деформація приводить до зростання ширини розподілу $\overline{X^2}(n)$. Оскільки залежність $G_a(x, n)$ перестає описуватись гаусівською функцією, залежність $\overline{X^2}(n) = 2Dn$ перестає виконуватись. Зауважимо, що нахил залежності $\overline{X^2}(n)$ для наведених значень параметрів процесу описується виразом (3.6) з дуже високою точністю (див. рисунок 3.7 (б) та його обговорення). Нахил залежності $\overline{X^2}(n)$ як функція $\Delta\rho$ приведено на рисунку 3.9 (б). Видно, що різке збільшення нахилу відбувається при $\Delta\rho > 0,1$, що відповідає дуже великій напруженості електричного поля.

3.6 Вплив градієнта деформацій ґратки поблизу дефектів на дифузію та електроперенесення частинки.

Розроблена модель дозволяє врахувати потоки протонів у місця з розширеною ґраткою поблизу дефектів. Для цього в моделі для перших потенційних ям зліва та справа від дефекту були змінені ймовірності стрибку частинки вправо та вліво. Якщо в місці дефекту кристалічна ґратка перебуває у розтягнутому стані, то, згідно виразу (1.5), на частинку, яка знаходиться поблизу дефекту, діє сила $F = -P\nabla\varepsilon_{ii}$. Оскільки деформації ґратки збільшуються поблизу дефекту, ця сила направлена в область більших деформацій, тобто, у напрямку дефекту. Вираз (1.5) пов'язаний з різницею ймовірності стрибка $\Delta p^* = p_+ - p_-$ співвідношенням:

$$\Delta p^* = \frac{a}{2k_B T} P \nabla \varepsilon_{ii}. \quad (3.7)$$

Таким чином, для того, щоби врахувати в моделі потоки протонів у місця з розширеною ґраткою поблизу дефектів, треба в цих місцях змінити ймовірності стрибку p_+ та p_- так, щоби ймовірність стрибка в глибоку потенційну яму («пастку») була більша, ніж в протилежну сторону. Повна сума ймовірностей повинна дорівнювати одиниці ($p_+ + p_- = 1$). Так ми вводимо «локальні сили», які діють на частинку поблизу дефекту і направлені в сторону дефекту. Зауважимо, що ймовірність стрибку з «пастки» в сусідні потенційні ями залишаються рівними ($p_+ = p_- = 1/2$). При електроперенесенні додаткова дія електрично поля приводить для будь-якої потенційної ями до зміни ймовірності стрибка в одну сторону (припустимо, вправо) на величину Δp_+ , а ймовірність стрибка вліво зменшиться на цю саму величину. Оцінка величини Δp^* згідно виразу (3.7) для ванадію при $a \approx 10^{-10}$ м, $P \approx 4,8 \cdot 10^{-19}$ Дж, $\nabla \varepsilon = \Delta \varepsilon / \Delta x \approx 10^4$ 1/м при $\Delta \varepsilon \approx 10^{-4}$, $\Delta x \approx 10 \cdot a$, $T=300$ К дає величину $\Delta p^* \approx 6 \cdot 10^{-4}$. Ця величина значно більша, ніж величина Δp , яка визначає електроперенесення. Однак, на краях дефектів можливі значно більші деформації. На краях тріщини

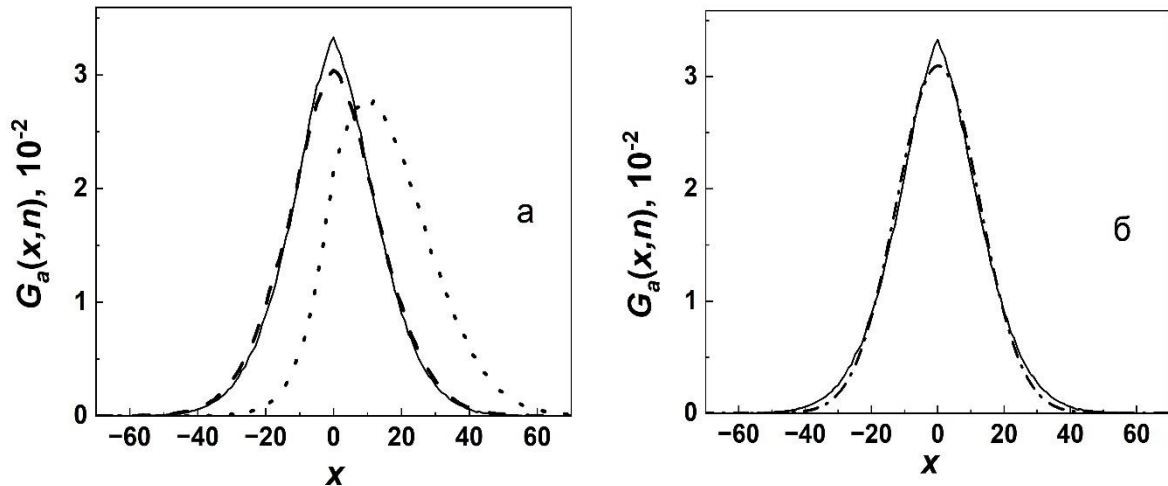


Рисунок 3.10 – (а) залежності $G_a(x)$, розраховані при $\Delta p^* = 0$ (штрихова лінія), при $\Delta p^* = 0,075$ (суцільна лінія), при $\Delta p^* = 0,075$ та $\Delta p = 0,04$ (точки). (б) - залежності $G_a(x)$ при $\Delta p^* = 0,075, \Delta p = 0$ (суцільна лінія) та її апроксимація розподілом Гауса (лінія з штрихами та точками).

деформації досягають величин 10^{-2} [5]. Тому розрахунки, які проведені в даній роботі, відносяться до ефектів, які принципово можна спостерігати.

Розподіли ймовірностей знаходження частинки $G_a(x, t)$ через п'ятсот стрибків після початку процесу показаний на рисунку 3.10 (а) для параметрів , $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,05$, $c = 0,1$. Штриховою лінією показаний розподіл для $\Delta p^* = 0$ (тобто, дифузія по потенційним ямам двох різних глибин), суцільною лінією показана залежність $G_a(x, t)$ при $\Delta p^* = 0,075$, точками показаний розподіл при $\Delta p^* = 0,075$ та $\Delta p = 0,04$. Жодна з цих кривих не описується розподілом Гауса. Крім того, крива, яка описує розподіл $G_a(x, t)$ при $\Delta p^* = 0,075$, (рисунок 3.10, суцільна лінія) значно гостріша за інші криві. Відхилення від розподілу Гауса для цієї кривої показано на рисунку 3.10 (б). Таким чином, відхилення від розподілу Гауса залежностей $G_a(x, t)$ при дії потоків протонів у місця з розширеною ґраткою поблизу дефектів стають суттєві. Тим не менш,

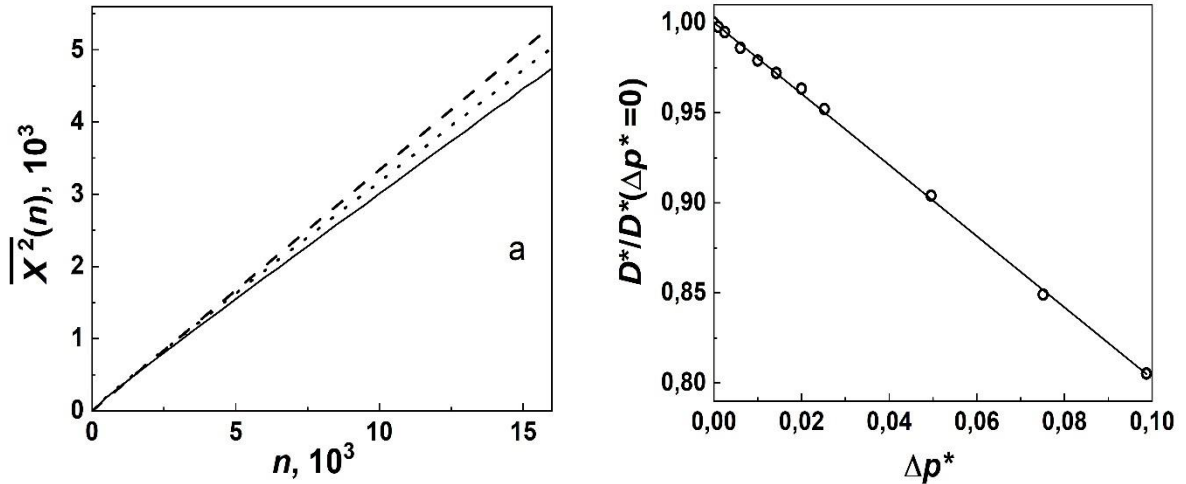


Рисунок 3.11 – (а) залежності $\overline{X^2}(n)$, розраховані при $\Delta p^* = 0$ (штрихова лінія), при $\Delta p^* = 0,05$ (точки), при $\Delta p^* = 0,075$ та $\Delta p^* = 0,04$ (суцільна лінія). (б) - залежність $\frac{D^*}{D^*(\Delta p^*=0)} = f(\Delta p^*)$ (кружки) та її апроксимація (суцільна лінія).

порівняння залежності $G_a(x, t)$ при $\Delta p^* = 0,075$ з такою залежністю при $\Delta p^* = 0$ дозволяє зробити висновок, що дифузійні процеси значно уповільнюються при дії потоків протонів поблизу дефектів. На рисунку 3.11 (а) показана залежність $\overline{X^2}(n)$ для параметрів $\lambda_1 = 0,9$, $\lambda_2 = 0,05$, $c = 0,1$ при $\Delta p^* = 0$ (лінія 1), при $\Delta p^* = 0,05$ (лінія 2), $\Delta p^* = 0,075$ (лінія 3) та залежність $\overline{X^2}(n)$, розрахована згідно виразу (1.14). З рисунку 3.11 (а) видно, що нахил залежності $\overline{X^2}(n)$ зменшується при збільшенні величини Δp^* . З цієї залежності можна розрахувати ефективний коефіцієнт дифузії D^* : $D^* = \overline{X^2}(n)/(2 \cdot n)$. На рисунку 3.11 (б) показана залежність $D^* = f(\Delta p^*)$. Ця залежність апроксимується лінією $\frac{D^*}{D^*(\Delta p^*=0)} = 1 - b \cdot \Delta p^*$ з коефіцієнтом $b=1,98 \pm 0,02$. Значення D^* при $\Delta p^* \neq 0$ є меншими, ніж величина D для процесу, в якому немає потоків протонів, зумовлених механічними напруженнями кристалічної ґратки поблизу дефектів. Оскільки $\Delta p = \alpha \nabla \varepsilon_{ii}$, де $\alpha = (2 \cdot k_B \cdot T)/(a \cdot P) \approx 1,725 \cdot 10^8$ при $T=300$ К,

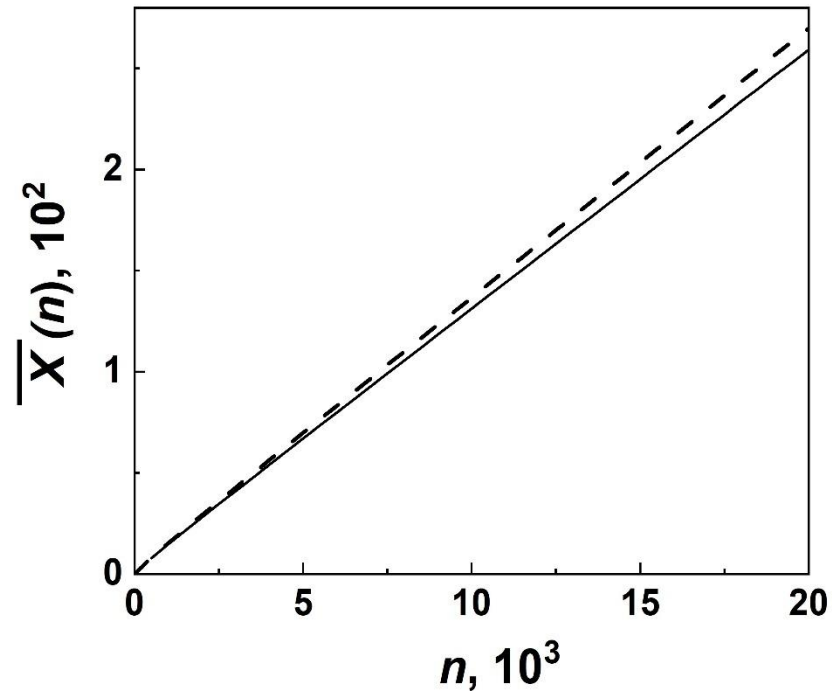


Рисунок 3.12 – (а) залежності $\bar{X}(n)$, розраховані при $\Delta p^* = 0$, $\Delta p = 0$ (штрихова лінія) та при $\Delta p^* = 0,05$, $\Delta p = 0,04$ (суцільна лінія).

то залежність $\frac{D^*}{D^*(\Delta p=0)} = f(\Delta p)$ відображає залежність нормалізованого коефіцієнту дифузії від градієнту деформації. Залежність зміщення центра мас \bar{X} від кількості стрибків частинки n показана на рисунку 3.12. при $\Delta p^* = 0$, $\Delta p = 0$ (штрихова лінія) та при $\Delta p^* = 0,05$ (суцільна лінія). Нахил штрихової лінії дорівнює $0,01338 \pm 0,00002$, що дуже близько до значення $0,01333$, розрахованого згідно виразу (3.6). Нахил залежності $\bar{X}(n)$, розрахованої при $\Delta p^* = 0,05$, $\Delta p = 0,04$, дорівнює $0,01281 \pm 0,000001$. Таким чином, можна зробити висновок, що швидкість електроперенесення зменшується при дії потоків протонів поблизу дефектів. Ми розраховали також залежності $\bar{X}(n)$ та $\bar{X}^2(n)$ для моделі, в якій враховано потік протонів, зворотний від дефектів. В цьому випадку біля дефектів виникають стискуючі напруження, і знак величини Δp^* змінюється на протилежний.

ВИСНОВКИ

1. За допомогою чисельного моделювання з використанням моделі випадкових блукань доведено, що потік водню у місця з розтягнутою кристалічною ґраткою поблизу дефектів уповільнює процеси дифузії та електроперенесення.
2. Знайдено, що ефективний коефіцієнт дифузії атомів водню лінійно зменшується при збільшенні градієнту деформації кристалічної ґратки поблизу дефектів структури.
3. Показано, що розподіл ймовірностей знаходження мігруючої частинки в потенційних ямах різної глибини сильно деформується при великих швидкостях електроперенесення. Ця деформація приводить до завищених значень коефіцієнта дифузії частинки, розрахованих з використанням розподілу ймовірностей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. I / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.- 1978.- 426 P.
2. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. II / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.- 1978.- 387 P.
3. Grib A. Diffusion of the hydrogen in nanocrystalline vanadium films / A. Grib, M. Vitort, S. Petrushenko, and S. Dukarov // Low Temperature Physics/Fizyka Nyzkykh Temperatur, 2023, Vol. 49, No. 4, pp. 452–458.
4. Schaumann G. The diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in vanadium, niobium, and tantalum by Gorsky-effect measurements / G. Schaumann, et al. // Phys. stat. sol.-1970.- V. 42.- P. 401-413.
5. Wipf H. The Gorsky effect, electrotransport and thermotransport of hydrogen in metals / H. Wipf // Journal of the Less-Common Metals.- 1976.-V.49.-P.291.
6. Merisov B. A. Diffuziya primesnih chastiz v neuporyadochennih sistemah // B. A. Merisov. O. V. Usatenko, G. Ya. Khadzhay, .A. N. Grib // Metallofizika.- 1986.-v.8, no. 1.- P.- 63-67.
7. 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.
8. Scher H. Anomalous transit-time dispersion in amorphous solids // H. Scher, E. Montroll // Phys. Rev. B.-1975.- V. 12.- P. 2455-2477.
9. Völkl J. The Gorsky effect / J. Völkl // Berichte der Bunsen-Gesellschaft.- 1972.-Bd. 76, no. 8.- P. 797-805.
10. Cantelli R. Internal friction due to long-range diffusion of hydrogen in niobium (Gorsky Effect) / R. Cantelli, F. M. Mazzolai, M. Nuovo // Phys. stat. sol.- 1969.- V. 34.- P. 597-600.

11. Tretkowski J. Sample-shape dependence of the spinodals and the diffusion coefficients for hydrogen in niobium and tantalum / J. Tretkowski, J. Völkl and G. Alefeld // *Z. Physik B.*- 1977.- V. 28.- P. 259-264.
12. Gorsky W. Röntgenographische Untersuchung von Umwandlungen in der Legierung Cu Au / W. Gorsky // *Zeitschrift für Physik.* — 1928-01. — Bd. 50, H. 1—2. — S. 64—81.
13. Völkl J. The Gorsky Effect: Recent Results / J. Völkl and G. Alefeld // *Nuovo Cimento.*-1976.- V. 33B, no 1.- P. 190-204.
14. Bauscht R. Equilibrium density fluctuations and anelastic response in hydrogen-metal systems / R Bauscht, H Horner and H Wagner // *J. Phys. C: Solid State Phys.*- 1975.- V. 8.- 2559-2574.
15. Janssen H. Anelastic relaxation and spinodal decomposition in coherent metal-hydrogen systems / Hans-Karl Janssen // *Z. Physik B.*- 1976.- V. 23.- P. 245 - 253.
16. Wipf H. Diffusion coefficient and heat of transport of H and D in niobium below room temperature / H. Wipf and G. Alefeld // *phys. stat. sol. (a).*- 1974.- V. 23.- P. 175-186.
17. Bauer H. Diffusion of hydrogen and deuterium in Nb and Ta at high concentrations / H.C. Bauer, J. Völkl, J. Tretkowski and G. Alefeld // *Z. Physik B.*- 1978.- V. 29.- P. 17-26.
18. Alefeld G. Elastic Diffusion Relaxation / G. Alefeld, J. Völkl, and G. Shaumann // *phys. stat. sol.*- 1970.- V. 37.- P. 337 - 351.
19. Alefeld G. Phase transitions of hydrogen in metals due to elastic interaction / G. Alefeld // *Berichte der Bunsen-Gesellschaft.*- 1972.- Bd. 76. No 8.- P. 746-755.
20. Beke D. Diffusion-induced stresses and their relaxation / D.L. Beke, I.A. Szabó, Z. Erdélyi, G. Opposits // *Materials Science and Engineering A.*- 2004.- V. 387– 389.- P. 4–10.

21. Larche F. Diffusion and stresses / F. C. Larche and P. W. Voorhees // Defect and Diffusion Forum.-1996.- V. 129-130.- P. 31-36.
22. Horner H. A model calculation for the α - α' phase transition in metal-hydrogen systems / Heinz Horner and Herbert Wagner // J. Phys. C: Solid State Phys.- 1974.- V. 7.- P. 3305-3325.
23. Kasirga T. Visualization of one-dimensional diffusion and spontaneous segregation of hydrogen in single crystals of VO₂ / T. Serkan Kasirga, Jim M. Coy, Jae H. Park and David. H. Cobden // Nanotechnology.- 2016.-V. 27, no. 34.- art. no. 345708.
24. Kandasamy K. Important Gorsky effect influences on diffusion coefficients in metal-hydrogen systems / K. Kandasamy, F. A. Lewis // International Journal of Hydrogen Energy.- 1999.-V. 24.- P. 763-769.
25. 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.
26. 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.
27. Shewmon P. Diffusion in solids / Paul G. Shewmon // New York: McGraw-Hill Book Company.- 1963.- 203 P.
28. 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.
29. Grib A. The influence of the Gorsky effect on the hydrogen diffusion and the formation of microcracks in vanadium films / A. Grib, A. Yaroshenko//Abstracts book : IV International advanced study conference "Condensed Matter & Low Temperature Physics 2024" : [3-7 June 2024, Kharkiv, Ukraine].-Kharkiv.-2024.-P. 213.