

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.
« » червня 2024 р.

Оцінка «_____»
Голова ЕК _____
«_____» червня 2024 р.

Гафич Назарій Ілліч

**Дифузія та електроперенесення водню у плівках ванадію при
великих концентраціях водню**

Кваліфікаційна робота
на здобуття
освітньо-кваліфікаційного
рівня «Бакалавр»
за спеціальністю
104 – «Фізика та астрономія»

Науковий керівник:
професор кафедри теоретичної
фізики, доктор фіз.-мат. наук
Гриб О. М.

Рецензент:
провідний науковий
співробітник ФТІНТ імені
Б. І Веркіна НАН України,
доктор фіз.-мат.наук,
професор Кривчіков О. І.

Харків 2024

Анотація

Гафич Н. І. «Дифузія та електроперенесення водню у плівках ванадію при великих концентраціях водню».- Рукопис

Кваліфікаційна робота на здобуття освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр» за спеціальністю 104 – «фізика та астрономія» – Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2024. – С.35, Рис. 9.

Дифузія та електроперенесення водню в плівках ванадію досліджено чисельними методами в рамках квазіодномірної моделі при початковій умові насичення нескінченно малого шару ванадію посередині плівки. Модель включала вплив концентраційних напружень та залежності електричного поля від концентрації водню на дифузію та електроперенесення водню. Знайдено, що швидкість електроперенесення нелінійна при впливі концентраційних напружень, спричинених воднем.

Ключові слова: електроперенесення водню, концентраційні напруження, коефіцієнт дифузії, ефективний заряд водню.

Abstract

Hafich N. I. «Diffusion and the electromigration of the hydrogen in vanadium films at high concentrations of the hydrogen.» – Manuscript.

Qualifying work for educational and qualification level – «Bachelor», direction of training 104 – “physics and astronomy”. – V. N. Karazin Kharkiv National University, 2024, – P. 35 , Fig. 9.

Diffusion and electromigration of hydrogen in vanadium films were investigated by numerical methods within the framework of a quasi-one-dimensional model under the initial condition of saturation of an infinitesimally small layer of vanadium in the middle of the film. The model included the influence of concentration stresses and the dependence of the electric field on hydrogen concentration on the diffusion and electromigration of hydrogen. It was found that the rate of electromigration is nonlinear under the influence of concentration stresses caused by hydrogen.

Keywords: electromigration of hydrogen, concentration stresses, diffusion coefficient, Josephson effect, effective charge of the hydrogen.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	5
ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.....	9
1.1 Дифузія та електроперенесення домішок впровадження в металах.....	9
1.2 Електроперенесення водню в металах.....	10
1.3 Врахування сили електронного вітру.....	12
1.4 Опис експерименту для вимірювання величини Z^*	13
1.5 Постановка задачі.....	14
РОЗДІЛ 2 РОЗРАХУНОК ДИФУЗІЇ ТА ЕЛЕКТРОПЕРЕНЕСЕННЯ ВОДНЮ У ВАНАДІЇ.....	16
2.1 Рівняння дифузії та електроперенесення водню.	16
2.2 Розрахунок коефіцієнту дифузії та швидкості електроперенесення з концентраційних розподілів водню.....	18
2.3 Вибір параметрів моделі.....	19
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ.....	20
3.1 Швидкість електроперенесення та коефіцієнт дифузії водню у ванадії при постійних значеннях ефективного зарядового числа протона та поля.	20
3.2 Розрахунок швидкості електроперенесення та коефіцієнта дифузії при концентраційної залежності ефективного заряду протон	23
3.3 Швидкість електроперенесення та коефіцієнт дифузії водню у ванадії з урахуванням пружних деформацій ґратки, спричинених воднем.....	26
ВИСНОВКИ.....	32
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	33

СПИСОК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

x – координата;

v_{drift} – швидкість дрейфу протонів;

φ – електричний потенціал;

Z^* - ефективне зарядове число;

Z – заряд іона домішки (протона);

\vec{F}_{wind} – сила електронного вітру;

ρ_d - остаточний питомий електричний опір металу з домішками;

ρ – питомий електричний опір металу з домішками при даній температурі;

N – кількість електронів в одиниці об'єму;

N_d – кількість домішок в одиниці об'єму;

m - маса електрона;

m^* - ефективна маса електрона в кристалічній ґратці;

Z_0 - власний заряд іону метала;

$X(t)$ – перший момент розподілу концентрацій;

L – довжина відрізка, на якому моделюється одновимірна дифузія;

Δt – крок по часу в моделі;

Δx – крок по координаті в моделі;

$c_i^{t_j}$ - концентрація протонів в i частині відрізка в момент часу t_j ;

I – електричний струм крізь весь «зразок»;

$R_i^{t_j}$ – електричний опір кожної з n частин «зразку» в момент часу t_j ;

$U_i^{t_j}$ – електрична напруга на частині «зразку»;

$E_i^{t_j}$ – електричне поле через частину «зразку»;

X^2 – другий момент розподілу (дисперсія);

u – електрична рухливість;

D – коефіцієнт стрибкової дифузії водню;

D_0 – передекспоненційний фактор коефіцієнту стрибкової дифузії;

U – енергія активації дифузії;

k_B – стала Больцмана;

T – температура, К;

a – відстань між порожнинами;

τ – «час життя» протону у потенційній ямі;

t – час;

\vec{j} – потік атомів домішки;

c – концентрація протонів;

μ – хімічний потенціал;

b – рухливість атому домішки (протону);

$\vec{\nabla}$ – оператор градієнту;

$\vec{\nabla} \cdot \vec{j}$ – дивергенція потоку;

Δ – оператор Лапласа;

F_g – сила поля механічних напружень, яка діє на протон;

V – потенціал поля;

F – сила поля V , яка діє на протон;

e – заряд електрона;

P_{ik} – тензор дипольного моменту;

ε_{ik} – тензор деформації;

ε_{ii} – сума діагональних елементів деформаційного тензора;

P – діагональний елемент в тензорі дипольного моменту;

ВСТУП

Електроперенесення водню, тобто, потік атомів водню під впливом сили електричного поля, застосовується для очистки металевих зразків та конструкцій при отриманні надчистих матеріалів [1-4]. Крім того, при вивченні процесу електроперенесення отримуємо дані про ефективне зарядове число протону в металі, що має велике значення для вивчення процесів перенесення заряду та тепла в металах [1, 4 -12]. Таким чином, дослідження електроперенесення водню в металах актуальні як для фундаментальних, так і для прикладних досліджень.

Водень знаходиться в металах у вигляді протону, який розташовується у міжвузлинах металу, і делокалізованого електрону, який приймає участь в динамічному екрануванні протона [2, 13-17]. Рух протона під впливом електричного поля в рамках стрибкової дифузії по міжвузлинах ґратки металу полягає в тому, що існує переважна частота стрибків в сторону дії електричного поля (звичайно, у напрямі катоду) [18]. Але протон знаходиться не тільки під дією електричного поля. На протон діє також сила «електронного вітру», тобто, усереднена сила, яка забезпечується передачею імпульсу до протона від електронів, з якими протон стикається за час стрибка з однієї міжвузлини до іншої [4]. Таким чином, рух протона визначається відношенням сили електричного поля та «електронного вітру». В тому випадку, коли переважає перша з цих сил, протон рухається до катоду, а в тому випадку, коли переважає друга – до аноду [6]. Розрахунок цих сил являє складну задачу теоретичної фізики до цього часу.

Слід окремо виділити дослідження електроперенесення у ванадії, оскільки протон у ванадії має одну з найменших енергій активації в металах, і тому сила «електронного вітру» проявлена в процесі електроперенесення протонів у ванадії максимально [1, 2, 19, 20]. Тому до нашого часу не існує теорії електроперенесення у ванадії, яка адекватно описує результати експерименту.

Метою даної роботи є теоретичний аналіз особливостей електроперенесення водню в плівках ванадію при різних концентраціях водню з урахуванням залежності ефективного зарядового числа від концентрації протонів, а також урахування деформацій ґратки метала, спричиненої протонами, на процес електроперенесення. Ці процеси вивчались як теоретично, так і експериментально [21-27], але результати не були прикладені до теорії електроперенесення. Для досягнення мети необхідно побудувати модель процесу електроперенесення, яка враховує умови, вплив яких треба дослідити, а саме – знайти концентраційні залежності ефективного зарядового числа і концентраційні залежності деформацій, спричинених протонами. Об'єкт досліджень – кінетичні процеси (дифузія та електроперенесення) в плівках ванадію, насичених воднем. Предмет дослідження – вплив залежності ефективного зарядового числа від концентрації водню та вплив деформацій ґратки ванадію, спричинених протонами, на дифузію та електроперенесення протонів.

В першому розділі роботи описана теорія дифузії та електроперенесення домішкових атомів в металах, описані теоретичні розробки для врахування в цьому процесі сили електронного вітру, а також детально проаналізована постановка експерименту, в якому для отримання даних про електроперенесення використовується зміщення розподілу концентрацій протонів при прикладенні зовнішнього електричного поля. В другому розділі викладається алгоритм рішення диференційного рівняння, яке описує електроперенесення протонів у ванадії, аналізуються початкові та граничні умови задачі, а також вибираються параметри моделі. В третьому розділі докладно описано результати рішення диференційних рівнянь моделі, обговорюється фізичний смисл результатів і наводиться пояснення процесів, які діють при електроперенесенні. Робота виконана на кафедрі теоретичної фізики імені академіка І. М. Ліфшиця фізичного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1 Дифузія та електроперенесення домішок впровадження в металах.

Рівняння дифузії можна отримати з феноменологічних законів Фіка [18]. Для спрощення розглянемо одновимірний випадок. Згідно першого закону Фіка, потік речовини вздовж осі x визначається градієнтом концентрації цієї речовини, причому напрям цього потоку протилежний градієнту концентрації:

$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x}, \quad (1.1)$$

де D – коефіцієнт дифузії. Перший закон Фіка свідчить про емпіричний факт, що потік маси припиняється, коли зразок стає однорідним.

Другий закон Фіка можна отримати, якщо застосувати до (1.1) рівняння неперервності:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -(\vec{\nabla} \cdot \vec{j}). \quad (1.2)$$

У результаті отримуємо рівняння, яке описує зміну концентрації речовини з часом:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot (D \vec{\nabla} c). \quad (1.3)$$

Якщо коефіцієнт дифузії D не залежить явно від концентрації речовини c , то з (1.3) отримуємо:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \Delta c. \quad (1.4)$$

Вираз (1.4) і є другим законом Фіка. Це рівняння описує зміну концентрації речовини з часом при процесі дифузії.

В тому випадку, коли дифузія речовини відбувається в полі градієнту потенціалу V , на атоми речовини діє сила

$$\vec{F} = -\vec{\nabla} V. \quad (1.5)$$

Рух атомів речовини описується співвідношенням Ейнштейна:

$$\vec{v}_{drift} = b \cdot \vec{F}, \quad (1.6)$$

де b – рухливість атомів. Тоді потік атомів під дією сили дорівнює

$$\vec{j}_V = -c\vec{v} = -cb\vec{\nabla}V. \quad (1.7)$$

Цей потік додається до дифузійного потоку. Другий закон Фіка записується у цьому випадку так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c + b\nabla c\nabla V + bc\Delta V. \quad (1.8)$$

Якщо силою \vec{F} , яка діє на іони речовини, є сила електричного поля ($V=\varphi$, де φ - різниця потенціалів на кінцях зразку), то $\vec{F} = Z^* \cdot e \cdot \vec{\nabla}\varphi$, де $Z^* \cdot e$ - заряд іону речовини, $\nabla\varphi = dU/dx = E$ для одновимірного випадку. Рухливість b знаходимо зі співвідношення

$$D = b \cdot k_B \cdot T. \quad (1.9)$$

Такі домішки в металах, як водень, є домішками впровадження. При абсорбції атома водню на поверхні металу, електрон атому віддається в зону провідності, а протон заходить всередину металу і мігрує по міжвузлинам. У ванадії, ніобії та танталі протон мігрує по тетраедричним міжвузлинам. Згідно моделі стрибкової дифузії, коефіцієнт дифузії дорівнює

$$D = \frac{a^2}{\tau p} e^{-\frac{U_a}{k_B T}}, \quad (1.10)$$

де a - відстань між тетраедричними міжвузлинами, τ - час життя протона в міжвузліні, U_a - енергія активації, k_B - постійна Больцмана, T - температура, p - число тетраедричних міжвузлин. Для ванадію енергія активації $U_a = 522,4$ кДж/моль, а значення передекспоненційного фактору дорівнює $D_0 = a^2/\tau = 3,1 \cdot 10^{-8}$ м²/с. Таке значення енергії активації протону є одним з найнижчих серед металів.

1.2 Електроперенесення водню в металах.

Сила \vec{F} , яка є відповідальною за електроперенесення водню, виникає в присутності електричного струму через насичений воднем зразок:

$$\vec{F} = -e \cdot Z^* \cdot \vec{\nabla}\varphi. \quad (1.11)$$

Величина Z^* називається ефективним зарядовим числом. Це число показує, на скільки заряд протона в металі відрізняється від заряду протону у вакуумі. Величина $Z^* \cdot e$ характеризує електричний заряд домішкового іона (в нашому випадку – протону). В подальшому буде показано, що цей заряд сильно відрізняється від заряду протона $+e$. У виразі (1.11) в квазі-одновимірному випадку величина $\nabla\varphi$ дорівнює електричному полю E вздовж осі x :

$$E = \frac{d\varphi}{dx}. \quad (1.12)$$

Вираз (1.12) використовується звичайно в експериментах для знаходження електричного поля, в якому знаходиться мігруючі протони. Для цього напругу на кінцях насиченого воднем зразку ділять на довжину зразка.

Потік протонів у зразку складається з дифузійного потоку та дрейфового потоку:

$$\vec{J} = \vec{J}_{dif} + \vec{J}_{drift}, \quad (1.13)$$

$$\vec{J} = D\vec{\nabla}c + b \cdot c \cdot \vec{F}. \quad (1.14)$$

Згідно співвідношенню Ейнштейна, швидкість дрейфу протона \vec{v}_{drift} під впливом сили \vec{F} дорівнює:

$$\vec{v}_{drift} = \frac{\vec{J}_{drift}}{c} = b \cdot \vec{F}. \quad (1.15)$$

Підставляючи (1.11), (1.12) в (1.15), отримуємо:

$$\vec{v}_{drift} = b \cdot e \cdot Z^* \cdot \vec{E}. \quad (1.16)$$

Величина $u = b \cdot e \cdot Z^*$ називається електричною рухливістю. Саме ця величина вимірюється в експериментах по електроперенесенню протонів.

Диференційне рівняння, яке описує зміну концентрації c протонів під впливом дифузії та їх рух під впливом градієнту електричного потенціалу, виглядає так [18, 29, 30]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{D \cdot Z^* \cdot e}{k_B T} E \nabla c - \frac{D \cdot c \cdot Z^* \cdot e}{k_B T} \nabla E. \quad (1.17)$$

1.3 Врахування сили електронного вітру.

Сила \vec{F} , яка діє на електрон, складається з двох частин. Перша з них – сила електричного поля, яка діє на іон (протон) з відповідним зарядом. Зауважимо, що заряд може бути статично частково екранованим. Друга сила – сила електронного вітру:

$$\vec{F} = Z \cdot e \cdot \vec{E} + \vec{F}_{wind}, \quad (1.18)$$

де Z - заряд іона домішки. Сила електронного вітру враховує зіткнення електронів та дірок з домішковим атомом. Важливо те, що у випадку, коли вітер електронів переважає вітер дірок, сила електронного вітру направлена в сторону, яка протилежна дії сили електричного поля на іон (заряд якого має додатний знак). Для випадку, який розглядається, тобто, для протону в кристалічній ґратці ванадію, відомо, що сила діркового вітру перевищує силу електронного вітру (заряд протону дорівнює 2,2-1,6 абсолютних значень заряду електрона). Таким чином, зарядове число Z^* має дві складові частини. Одна з них дорівнює заряду іона Z , а друга частина Z_{wind} зумовлена дією електронного вітру:

$$Z^* = Z + Z_{wind}. \quad (1.19)$$

Розрахуємо величину Z^* . В піонерській роботі [8] в наближенні вільних електронів для усередненого по концентрації домішок зарядового числа отримано такий результат:

$$Z^* = Z \left(\frac{1}{2} \frac{\rho_d N}{\rho N_d} \frac{m}{|m^*|} - 1 \right), \quad (1.20)$$

де перший складник відноситься до сили електронного вітру, ρ_d – остаточний питомий електричний опір металу з домішками, ρ – повний питомий електричний опір металу з домішками при даній температурі, , відповідно, m та m^* - маса електрона та ефективна маса електрона в кристалічній ґратці, відповідно. Точний результат для величини Z^* в моделі вільних електронів для усередненої по концентрації домішок c повної сили, яка діє на іон домішки, дорівнює [1, 6, 9]:

$$Z^* = Z_0 \frac{\rho_d}{\rho \cdot c}, \quad (1.21)$$

де Z_0 - власний заряд іону метала. Вираз (1.21) зручний для використання, і ми будемо застосовувати його в подальшому для визначення зарядового числа. Підкреслимо, що в виразі (1.21) враховано як силу електричного поля, так і сила електронного вітру.

1.4 Опис експерименту для вимірювання величини Z^* .

Опишемо більш детально процес вимірювання ефективного електричного заряду $e \cdot Z^*$ в експериментах, виконаних методом аналізу концентраційних розподілів протонів вздовж зразку. Квазі-одновимірний зразок підбирається у вигляді довгого стрижня (або довгої вузької плівки). Найбільш зручним початковим розподілом протонів в зразку для такого аналізу є наближений до δ -функції розподіл посередині зразку. Зауважимо, що для відліку відстані на зразку звичайно робиться мітка на великій відстані від дифузійної зони. Такою міткою може служити впроваджений в зразок δ -подібний розподіл кисню (кисень має значно більшу енергію активації, ніж у водню, тому за час проведення експерименту цей розподіл фактично не змінюється), або штучний дефект. Після насичення вимірюється розподіл концентрацій протонів вздовж зразку. Для цього використовується або наварені (або припаяні) контакти, за допомогою яких вимірюється падіння напруги на відповідних частинах зразку і розраховується електричний опір цієї частини. При малих концентраціях протонів залежність електричного опору від концентрації лінійна з коефіцієнтом 10^{-8} Ом·м. Отримані дані використовуються для розрахунку розподілів електричного опору та концентрації протонів $c(x, t)$ вздовж зразку в даний час з початку процесу електроперенесення. Центр мас розподілу $X(t)$ знаходиться з виразу:

$$X(t) = \frac{\int_0^L x \cdot c(x, t) dx}{\int_0^L c(x, t) dx}. \quad (1.22)$$

Інтеграл у знаменнику виразу (1.22) є загальною кількістю протонів у розподілі.

Якщо коефіцієнт u у виразі (1.16) не залежить від часу, то залежність $X(t)$ при заданому значенні електричного поля \vec{E} лінійна по часу:

$$X(t) = v_{drift} \cdot t, \quad (1.23)$$

так що швидкість електроперенесення v_{drift} дорівнює нахилу залежності $X(t)$. Згідно виразу (1.16), електрична рухливість знаходиться з нахилу залежності v_{drift} від електричного поля \vec{E} . Рухливість b можна знайти з співвідношення Ейнштейна

$$D = b \cdot k_B \cdot T. \quad (1.24)$$

З виразів (1.16), (1.24) знаходимо множник Z^* при ефективному електричному заряді протона при електроперенесенні:

$$Z^* = \frac{u \cdot k_B \cdot T}{e \cdot D}. \quad (1.25)$$

Іноді цей множник називають ефективним електричним зарядом протона (в одиницях заряду електрона). Знаходження величини Z^* є метою експерименту.

1.5 Постановка задачі.

Метою даної роботи є теоретичний аналіз особливостей електроперенесення водню в плівках ванадію при різних концентраціях водню з урахуванням залежності ефективного зарядового числа від концентрації протонів, а також урахування деформацій ґратки метала, спричиненої протонами, на процес електроперенесення. Робочою гіпотезою є припущення, що деформація ґратки ванадію, спричинена протонами, впливає на швидкість зміщення центра мас концентраційного профіля. Для досягнення названої мети встановлено виконання наступних завдань: вирішити рівняння дифузії та електроперенесення водню з врахуванням залежності зарядового числа та деформацій ґратки від концентрації, отримати розподіли концентрацій та розрахувати залежність зміщення центра мас концентраційного профілю від часу, розрахувати швидкість електроперенесення протонів та ефективні зарядові числа протонів у ванадії при

різних концентраціях водню. Метод дослідження: чисельне інтегрування диференційних рівнянь, які описують процес дифузії та електроперенесення водню.

2 РОЗРАХУНОК ДИФУЗІЇ ТА ЕЛЕКТРОПЕРЕНЕСЕННЯ ВОДНЮ У ВАНАДІЇ.

2.1 Рівняння дифузії та електроперенесення водню.

Диференціальне рівняння дифузії та електроперенесення (1.17) вирішувалося в даній роботі чисельним методом сіток [28-30]. Були визначені геометричні розміри «зразку» металу, тобто, його довжина, ширина та висота, а також питомий електричний опір та похідна залежності питомого опору від концентрації протонів. «Зразок» довжиною L був поділений на n частин. Кожна частина має довжину Δx . В розрахунках було прийнято $n = 1,2 \cdot 10^4$, $\Delta x = 10^{-5}$ м, $L = 12$ см. Позначимо моменти часу $t_j = j \cdot \Delta t$, де j – ціле число. Нехай $c_i^{t_j}$ – концентрація протонів в i частині відрізка в момент часу t_j , $c_{i+1}^{t_{j-1}}$ – концентрація протонів в частині $i+1$ в момент часу t_{j-1} і т. д.

Виберемо якийсь момент часу t_j і визначимо в цей момент величини, які відносяться до нашої моделі. Задавалася температура T , при якій проводиться процес дифузії та електроперенесення протонів. Для цієї температури розраховувався коефіцієнт дифузії D згідно виразу (1.10) з указаними параметрами для дифузії водню у ванадії (див. підрозділ 1.1) Через «зразок» пропускали електричний струм I . Електричний опір кожної з n частин в момент часу t_j дорівнював

$$R_i^{t_j} = \frac{L}{S} \left(\rho_0 + \frac{d\rho}{dc} c_i^{t_j} \right). \quad (2.1)$$

Напруга на частині зразка з номером i дорівнює $U_i^{t_j} = I \cdot R_i^{t_j}$. Тоді електричне поле в i – й частині зразка визначається так:

$$E_i^{t_j} = \frac{U_i^{t_j}}{\Delta x}. \quad (2.2)$$

Визначена таким чином напруженість електричного поля $E_i^{t_j}$ повинна бути підставлена у другий член правої частини рівняння (1.8):

$$\nabla V = E_i^{tj}. \quad (2.3)$$

Друга похідна ΔV електричного потенціалу, яка входить у третій член у правій частині рівняння (1.17) дорівнює похідній від напруженості електричного поля:

$$\Delta V = \frac{E_{i+1}^{tj} - E_{i-1}^{tj}}{2\Delta x}. \quad (2.4)$$

Похідна напруженості електричного поля записана у виразі (2.4) в кінцевих різницях в симетричному вигляді. Згідно виразу (1.21), залежність ефективного зарядового числа Z^* від концентрації c_i^{tj} в i – тій частині зразка визначається через залежність електричного опору від концентрації:

$$Z_i^{*tj} = Z_0 \frac{\frac{d\rho}{dc} c_i^{tj}}{\rho_0 + \frac{d\rho}{dc} c_i^{tj}}. \quad (2.5)$$

Після того, як ми визначили всі електричні величини, необхідні для побудови моделі, знайдемо, як ці величини змінюються з часом. Замінивши часткові похідні у виразі (1.17) на кінцеві різниці, отримуємо такий вираз:

$$c_i^{tj} = c_i^{tj-1} + \frac{D \cdot \Delta t}{(\Delta x)^2} (c_{i+1}^{tj-1} - 2c_i^{tj-1} + c_{i-1}^{tj-1}) - \frac{D \cdot e \cdot Z_i^{*tj-1} \cdot E_i^{tj-1}}{k_B T \cdot 2\Delta x} (c_{i+1}^{tj-1} - c_{i-1}^{tj-1}) - \frac{D \cdot e \cdot Z_i^{*tj-1} \cdot E_{i+1}^{tj} - E_{i-1}^{tj}}{k_B T \cdot 2\Delta x} \cdot c_i^{tj-1}. \quad (2.6)$$

Слід обговорити обмеження на величини Δx та Δt , які накладає метод сіток. Обмеженнями для першого члена суми в (2.6) є малість цього члена порівняльно з одиницею, тобто умова:

$$(\Delta x)^2 \ll D \cdot \Delta t. \quad (2.7)$$

Як виявилось в процесі розрахунків, до цієї умови слід додати симетричне визначення похідних в другому і третьому членах правої частини рівняння (2.7).

При дотриманні цих умов рішення (2.6) диференційного рівняння (1.17) має добру стабільність. Ми провели розрахунки згідно виразу (2.6) з різними значеннями кроку по часу Δt і визначили той крок, при якому значення c_i^{tj} перестають залежати від часу (наприклад, це стається при значеннях $\Delta t = 10^{-3}$ с, $\Delta x = 10^{-5}$ м при $T = 293$ К, $D = 5,2 \cdot 10^{-9}$ м²/с, $(D \cdot \Delta t) / (\Delta x)^2 = 5,2 \cdot 10^{-2}$. Така перевірка

проводилась для розрахунків розподілів концентрацій протонів при кожній температурі, вибраної для розрахунків.

2.2 Розрахунок коефіцієнту дифузії та швидкості електроперенесення з концентраційних розподілів водню.

Були вибрані початкові умови для задачі дифузії з нескінченно тонкого шару. Для цього посередині «зразку» був заданий гаусівський розподіл концентрацій протонів:

$$c(x, t) = c(x_0, 0) e^{-\frac{(x-x_0)^2}{2\sigma^2}}, \quad (2.8)$$

де $c(x_0, 0) \equiv c(x = x_0, t = 0)$, $\sigma = 4 \cdot 10^{-4}$ м.

Для вирішення дифузійної задачі були вибрані такі граничні умови:

$$\frac{\partial c(x=0, t)}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial c(x=L, t)}{\partial x} = 0. \quad (2.9)$$

Ці умови забезпечують зберігання протонів у «зразку». Ці умови в методі кінцевих різниць записуються так:

$$c_{i=1}^{t_j} = c_{i=2}^{t_j}, \quad c_{i=n-1}^{t_j} = c_{i=n}^{t_j}. \quad (2.10)$$

Швидкість електроперенесення водню та його коефіцієнт дифузії в даному металі, отримується з першого та другого моментів розподілів концентрацій (тобто, середнього значення та дисперсії). Перший момент X (середнє значення) розраховується згідно виразу (1.22). Похідна залежності $X(t)$ є швидкістю електроперенесення \vec{v}_{drift} . Якщо ця величина відома, то з використанням виразів (1.16), (1.24) розраховується ефективне зарядове число Z^* .

Аналітичне рішення рівняння дифузії (без електроперенесення) для нескінченного одновимірного «зразка» при дифузії з нескінченно тонкого шару виглядає так:

$$c(x, t) = \frac{\chi}{\sqrt{2\pi Dt}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{4Dt}}, \quad (2.11)$$

де χ – кількість водню в «зразку». Це значить, що подвійна дисперсія гаусового розподілу збільшується з часом з коефіцієнтом $4Dt$. Другий момент розподілу (дисперсія) розраховується по формулі:

$$X^2 = \frac{\int_0^L (x-\bar{x})^2 \cdot c(x,t) dx}{\int_0^L c(x,t) dx}, \quad (2.12)$$

Таким чином,

$$X^2 = 2Dt, \quad (2.13)$$

тобто, нахил залежності X^2 від часу є подвоєний коефіцієнт дифузії.

2.3 Вибір параметрів моделі.

Розрахунки швидкості електроперенесення повинні бути проведені в однофазній системі. Згідно фазової діаграми системи V-H, водень утворює твердий розчин у ванадії при концентраціях водню до 5% (ат.) при $T= 343$ К, до 10% (ат.) при $T= 383$ К, до 20% (ат.) при $T= 403$ К. Оскільки ефекти, пов'язані з залежністю ефективного зарядового числа від концентрації водню, найбільш сильно проявлені при великих концентраціях водню, раціональним буде вибір температури $T= 403$ К і максимальної концентрації водню до 20% (ат.). Коефіцієнт дифузії водню при цій температурі дорівнює $D=8,49 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Розмір інтервалу по часу, який задовольняє умові стабільності (2.7), дорівнює $5,8 \cdot 10^{-4}$ с. Електричний опір для кожної i -ї частини «зразка» розраховувався згідно виразу

$$\rho_i^{t_j-1}(T, c) = 18,6 \cdot 10^{-8} + 6,8 \cdot 10^{-10} \cdot (T - 273) + 1,5 \cdot 10^{-8} \cdot c_i^{t_j}, \quad (2.14)$$

Де перші два складника відносяться до температурної залежності питомого опору ванадію, а третій складник – до залежності питомого опору від концентрації.

3 РЕЗУЛЬТАТИ РОЗРАХУНКІВ ТА ОБГОВОРЕННЯ

3.1 Швидкість електроперенесення та коефіцієнт дифузії водню у ванадії при постійних значеннях ефективного зарядового числа протона та поля.

Згідно поставленій в роботі мети, ми повинні порівняти розрахунки швидкості електроперенесення атомів водню при постійній величині ефективного заряду протона в ґратці ванадію (наближений розрахунок) з швидкістю електроперенесення, розрахованій при врахуванні залежності ефективного заряду протона від концентрації водню. В даному підрозділі наводяться результати першого з цих розрахунків. Згідно виразу (2.8) був вибраний початковий розподіл водню зі значенням параметра $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$ м. Після цього рівняння (1.17) було вирішено з постійним значенням параметрів $E = 38,08$ В/м та $Z^* = 1,51$. Значення Z^* було вибрано з урахуванням експериментальних даних [4]. Оскільки значення електричного поля було постійним, третій член у правій частині рівняння (1.17) дорівнював нулю. Початковий розподіл концентрацій та рішення диференційного рівняння (1.17) показані на рисунку 3.1

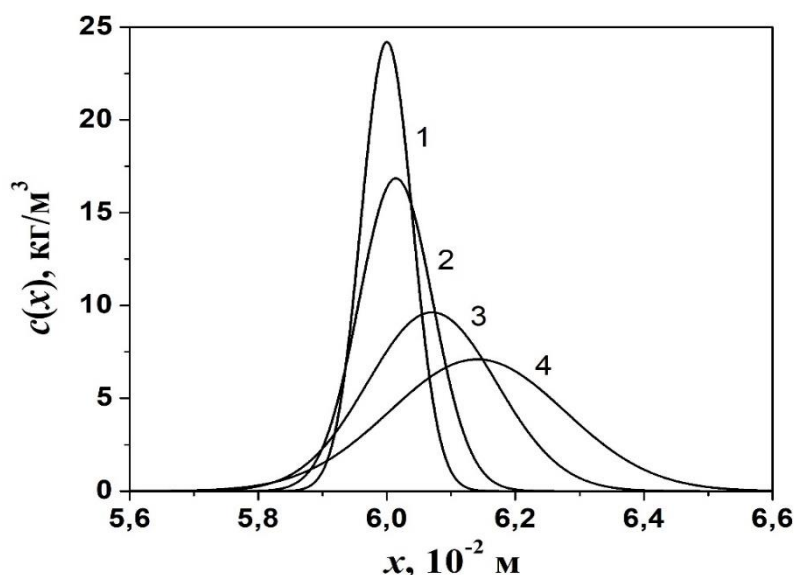


Рисунок 3.1 – Початковий розподіл концентрації водню з $\sigma=4 \cdot 10^{-4}$ м (крива 1) та розподіли після часу 10 с (крива 2), 50 с (крива 3) та 100 с (крива 4).

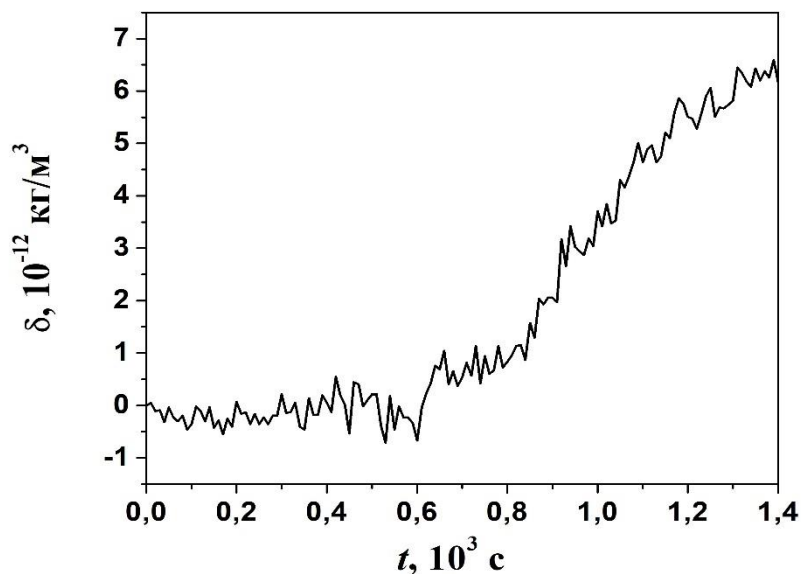


Рисунок 3.2 – Різниця δ суми концентрацій в зразку в момент t та суми концентрацій при $t=0$.

для моментів часу $t=0$ (крива 1, початковий розподіл), $t=10$ с (крива 2), $t=500$ с (крива 3) та $t = 100$ с (крива 4). Видно дифузійне «розпливання» початкового розподілу разом з сильним зміщення всього розподілу в додатному напрямку координатної осі. Центр початкового розподілу знаходився посередині відрізка довжиною 12 см, тобто, при значенні $x=6$ см. Протягом процесу електроперенесення контролювалася сума концентрацій в усьому зразку. На рисунку 3.2 показана різниця суми концентрацій у початковому розподілі та розподілу в даний час t як функція часу. Загальна сума концентрацій зберігається з точністю до 10^{-13} kg/m^3 , що далеко за межею всіх ефектів, які розглянуті в даній роботі. Видно, що «збереження маси» водню в зразку виконується досить точно. Швидкість електроперенесення можна оцінити прямо з рисунку 1. Центр розподілу зміщується на 1,41 мм за 100 с, що дає швидкість електроперенесення $1,41 \cdot 10^{-5} \text{ м/с}$. Залежність першого моменту розподілу (тобто, «центру ваги») від

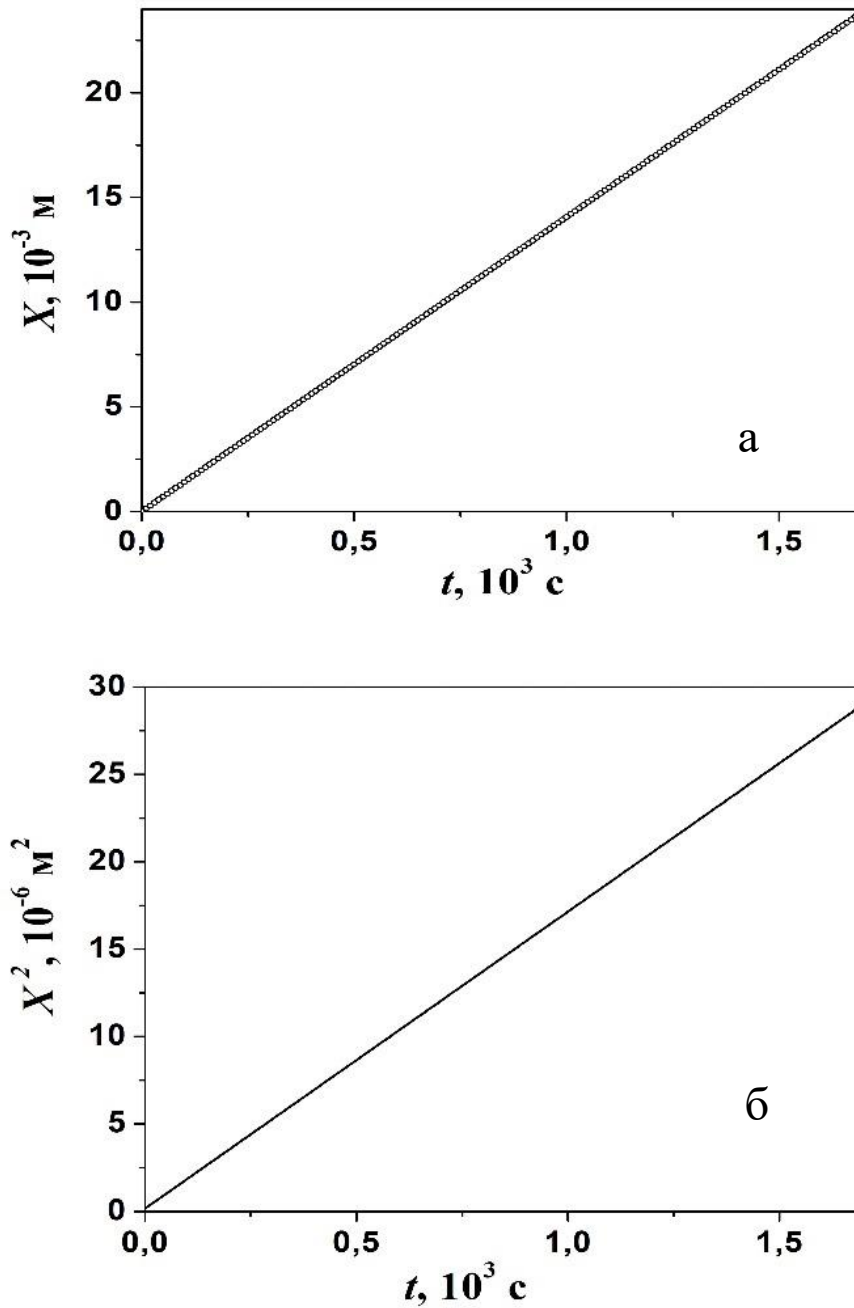


Рисунок 3.3 – Залежності $X(t)$ (а) та $X^2(t)$ (б).

часу $X(t)$ показано на рисунку 3.3 (а). Розрахована з рисунку 3.3 швидкість електроперенесення відрізняється від попередньої оцінки усього на $2 \cdot 10^{-2}\%$. Розрахунок значення $Z^* = v_{drift}/(b \cdot e \cdot E)$ дає $Z^* = 1,5098$, що з точністю 0,1% співпадає з заданим значенням Z^* ($Z^*=1,51$).

Залежність дисперсії розподілу від часу $X^2(t)$ показана на рисунку 3.3 (б). Ця залежність апроксимується прямою з нахилом $1,6987 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$. Згідно (2.13), нахил цієї прямої дорівнює $2D$, так що розрахований з рисунку 3.3 коефіцієнт дифузії дорівнює $8,4935 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, що співпадає з заданим коефіцієнтом дифузії водню в ванадії ($D=8,4939 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ при $T=403 \text{ К}$) з точністю $5 \cdot 10^{-3}\%$. Таким чином, можна зробити висновок, що побудована модель повністю самоузгоджено описує процес дифузії та електроперенесення.

3.2 Розрахунок швидкості електроперенесення та коефіцієнта дифузії при концентраційній залежності ефективного заряду протона.

В цьому підрозділі ми введемо в розрахунки залежність ефективного зарядового числа протону від концентрації протонів у кожній частині, на які поділений «зразок». Ефективне зарядове число протона у ванадії, згідно (1.21) є функцією електричного опору, а електричний опір, згідно (2.14), є функцією концентрації водню. Для порівняння результатів розрахунків з попередньою моделлю ми задавали той самий початковий розподіл водню, задавали той самий струм 10 мА через «зразок» і зберігали ту саму температуру «зразка» $T=403 \text{ К}$. Однак, електричне поле в кожній частині довжиною 10^{-5} м задавалося згідно виразу (2.2), тобто, електричне поле було функцією електричного опору, а тому і концентрації водню. Таким чином, електричне поле вздовж «зразку» було неоднорідне. Максимум значення цього поля знаходиться в частині «зразку» з максимальною концентрацією протонів, тобто, в центрі розподілу. Розподіл напруженості електричного поля в різні моменти часу з інтервалом 10 с показаний на рисунку 3.4. Видно, що різниця між максимальним і мінімальним значеннями напруженості електричного поля в розподілі сягає $0,35 \text{ В/м}$, причому всі значення напруженості в розподілі більші, ніж напруженість $38,08 \text{ В/м}$, яка була задана в попередньому розрахунку з постійним значенням E . Різниця між максимальним і мінімальним значенням напруженості зменшується з часом по

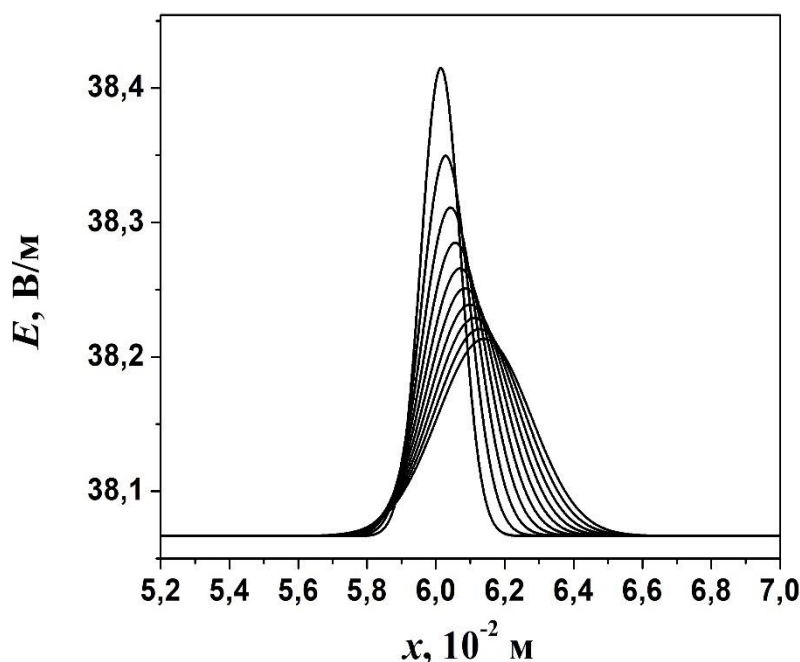


Рисунок 3.4 – Розподіли напруженості електричного поля $E(x)$ в перші 100 секунд в околі початкового розподілу водню. Показано 10 розподілів, які розраховано з інтервалом 10 с. Найвищий розподіл відповідає часу 10 с після початку процесу електроперенесення, наступний – 20 с і т. д.

мірі гомогенізації «зразка». Одночасно, розподіл зсувається від початкової позиції, слідуючи електроперенесенню водню. По суті, кожна насичена воднем частина «зразку» знаходиться в деякому електричному полі, яке відрізняється від електричного поля інших частин. Тому слід було б очікувати, що (при однаковому значенні ефективного зарядового числа) швидкість електроперенесення буде більшою в тих частинах розподілу $c(x)$, які знаходяться в більшому електричному полі. Розраховані згідно виразу (1.21) залежності ефективного зарядового числа Z^* представлені на рисунку 3.5. В межах концентраційного розподілу величина Z^* змінюється від 1,497 до 1,510. Однак, ефективне зарядове число зменшується зі збільшенням концентрації протонів. Така поведінка ефективного зарядового числа зумовлена збільшенням загального

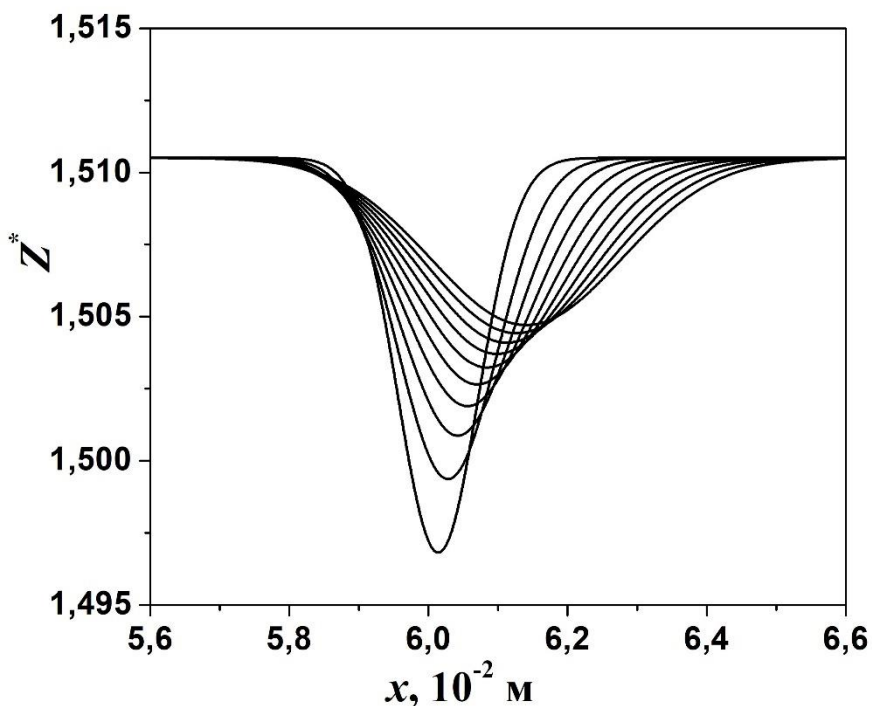


Рисунок 3.5 – Розподіли ефективного зарядового числа $Z^*(x)$ в перші 100 секунд в околі початкового розподілу водню. Показано 10 розподілів, які розраховано з інтервалом 10 с. Найнижчий розподіл відповідає часу 10 с після початку процесу електроперенесення, наступний – 20 с і т. д.

електричного опору металу зі збільшенням концентрації водню і добре узгоджується з експериментальними даними. Наприклад, в роботі [1] прямо указано, що ефективне зарядове число зменшується зі збільшенням концентрації протонів, і що це зменшення Z^* зумовлено саме збільшенням загального електричного опору ρ завдяки збільшенню числа розсіювачів електронів (нагадаємо, що величина ρ знаходиться у знаменнику виразу (1.21), в якому визначено Z^*).

Розподіли $c(x)$ в різні моменти часу майже співпадають з розподілами, які були отримані в попередньому підрозділі, і швидкість електроперенесення, розрахована згідно даних $X(t)$, дорівнює 1,4075, що відрізняється від значення

1.4069, отриманого для моделі з постійними значеннями напруженості електричного поля та ефективного зарядового числа, усього на $4 \cdot 10^{-2}\%$, що знаходиться в межах помилки розрахунків.

Таким чином, можна зробити висновок, що розрахунки швидкості електроперенесення з ефективним зарядовим числом та напруженістю електричного поля, які залежить від концентрації протонів, та розрахунки швидкості електроперенесення з цими параметрами, які не залежать від концентрації, дають однакові результати. Розрахунки, проведені для інших значень концентрацій та електричних полів, підтверджують цей висновок.

3.3 Швидкість електроперенесення та коефіцієнт дифузії водню у ванадії з урахуванням пружних деформацій ґратки, спричинених воднем.

Розвинута модель електроперенесення протонів у ванадії дозволяє дослідити вплив ефекту Горського на дифузію та електроперенесення. Вплив водню на електричний опір металу не обмежується тільки збільшенням опору за рахунок збільшення числа розсіювачів електронів. Протони знаходяться в міжвузельному просторі кристалічної ґратки і розширює її. Параметри ґратки збільшуються при збільшенні концентрації протонів. Цей процес впливає на електричний опір металу. Згідно виразу (1.21), ефективне зарядове число протонів залежить від електричного опору, і тому існує залежність цього числа від пружних деформацій ґратки, спричинених воднем. Врахувати вплив пружних деформацій на процес дифузії та електроперенесення можна, якщо додати в рівняння (1.17) члени, які залежать від деформації ґратки. Детально теорія дифузії під впливом деформацій описана в роботах [4, 18, 29, 30]. Пружна сила, з якою ґратка діє на протон, дорівнює[4]:

$$F_g = -P\nabla\varepsilon_{ii}, \quad (3.1)$$

де ε_{ii} – сума діагональних елементів тензора деформацій, P – діагональна компонента тензора дипольного моменту ($P < 0$). Внесок цієї сили в загальний потік протонів дорівнює [4]:

$$\vec{j} = -cbP\vec{\nabla}\varepsilon_{ii}. \quad (3.2)$$

Завдяки цьому додатковому члену, рівняння другого закону Фіка змінюється. в праву частину рівняння (1.17) добавляються два члена, які враховують динаміку протона під дією сили (3.1):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\Delta c - \frac{D \cdot Z^* \cdot e}{k_B T} E \nabla c - \frac{D \cdot c \cdot Z^* \cdot e}{k_B T} \nabla E - \frac{D \cdot P}{k_B T} \nabla c \nabla \varepsilon_{ii} - \frac{D \cdot c \cdot P}{k_B T} \Delta \varepsilon_{ii}. \quad (3.3)$$

Результати розрахунків $X^2(t)$ та половини похідної цієї залежності (тобто, ефективного коефіцієнта дифузії), отримані з рішень цього рівняння, показані на рисунках 3.6 та 3.7, відповідно. Слід звернути увагу на те, що внесок потоку (3.2) в загальний потік має від'ємний знак. Це значить, що сила F_g діє не проти градієнта концентрацій (як це має місце в першому законі Фіка), а в напрямі градієнта концентрацій. Фізична причина ефекту полягає в тому, що протони намагаються заповнити вільний об'єм, який виникає завдяки розширенню кристалічної ґратки, спричиненою деякою концентрацією протонів. Це є проявою так званого ефекту Горського.

Зміна електричного опору під впливом деформацій враховується так [29]:

$$\frac{\Delta R}{R} \cong \left[(1 + 2\mu) + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\varepsilon} \right] \Delta \varepsilon, \quad (3.4)$$

де μ - коефіцієнт Пуассона, R та ρ - електричний опір та питомий електричний опір частини металу, кристалічна ґратка якого розтягується завдяки присутності протонів. Слід зауважити, що завдяки нерівномірному насиченню воднем, частини «зразка» з більшою концентрацією водню стискають частини з меншою концентрацією водню. Завдяки цьому, зміна електричного опору i – ї частини металу з концентрацією протонів c_i дорівнює

$$\Delta R_g \cong R \left[(1 + 2\mu) + \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{d\varepsilon} \right] \frac{d\varepsilon}{dc} \left[c_i - \frac{1}{2} (c_{i-1} + c_{i+1}) \right]. \quad (3.5)$$

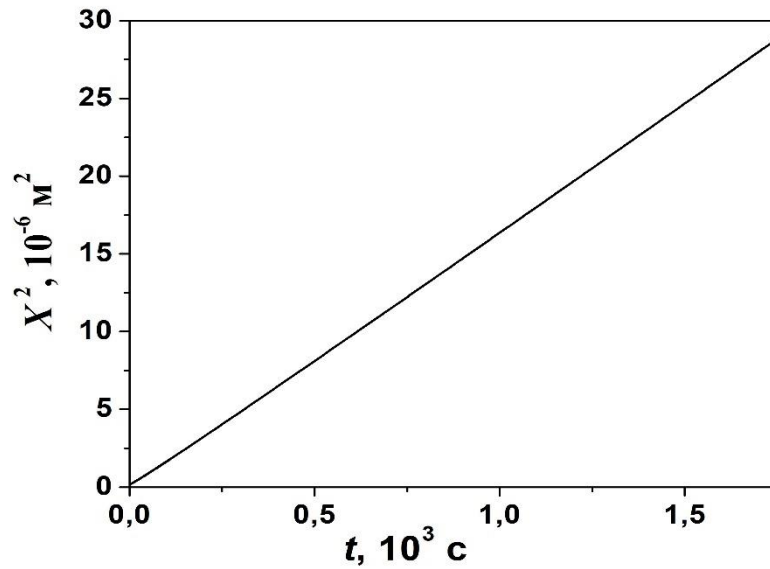


Рисунок 3.6 – Залежність $X^2(t)$ для моделі з врахуванням пружних деформацій ґратки, спричинених воднем.

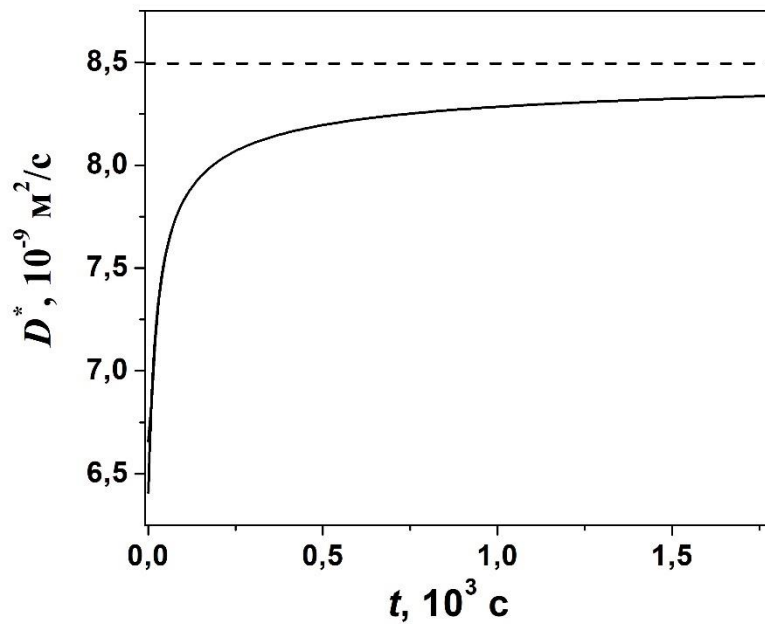


Рисунок 3.7 – Ефективний коефіцієнт дифузії протонів, розрахований з залежності $X^2(t)$. Штриховою лінією показано значення D в нерозширеній ґратці.

Тоді в чисельник і в знаменник виразу (1.21) додається член ΔR_g :

$$Z_i^{*i} = Z_0 \frac{R_{id} + R_{ig}}{R_i \cdot c_i}. \quad (3.6)$$

Ми вирішили рівняння (3.3) з параметрами $P=5.511 \cdot 10^{-19}$ Дж, $d\varepsilon/dc=0,19$ [27]. Залежність $X^2(t)$ нелінійна. З рисунку 3.7 видно, що при малому часі дифузії ефективний коефіцієнт дифузії протонів малий і збільшується поступово до значення $D=8.4939 \cdot 10^{-9}$ м²/с, яке він має в нерозширеній ґратці. Така поведінка ефективного коефіцієнту дифузії має пояснення в рамках ефекту Горського. В околі максимуму початкового розподілу кристалічна ґратка ванадію сильно розширюється, так що в ділянках «зразку», сусідніх з максимумом концентрації протонів, існує сильний потік протонів, направлений проти дифузійного потоку. По суті, дифузійний процес перестає контролюватися одним дифузійним членом в рівнянні (3.3), «розпливання» розподілу концентрацій уповільнюється, розподіл концентрацій деформується, і ефективний коефіцієнт дифузії, розрахований з дисперсії розподілу стає меншим. В такому процесі для кожної концентрації протонів у розподілі існує власний ефективний «коефіцієнт дифузії». З часом максимум концентраційного розподілу зменшується, і протиток протонів за рахунок ефекту Горського зменшується. Тому ефективний коефіцієнт дифузії наближується до значення D в нерозширеній ґратці.

Залежність $X(t)$ показана на рисунку 3.8, а похідна цієї залежності $v_{drift}(t)$ показана на рисунку 3.9. Залежність $X(t)$ нелінійна. Значення швидкості електроперенесення протонів на початку процесу мале, але з часом збільшується і наближається до свого значення в нерозширеній ґратці $v_{drift}=1.4069 \cdot 10^{-5}$ м/с. Слід зауважити, що така поведінка швидкості електроперенесення не пов'язана з дією електричних полів. Потік протонів проти градієнту концентрації, зумовлений дією ефекту Горського, додається до потоку протонів, зумовленому дією електричного поля, і швидкість дрейфу протонів також має доданок, зумовлений дією електричного поля і доданок, зумовлений дією ефекту Горського. Доданок в потік, зумовлений ефектом Горського, зменшується з

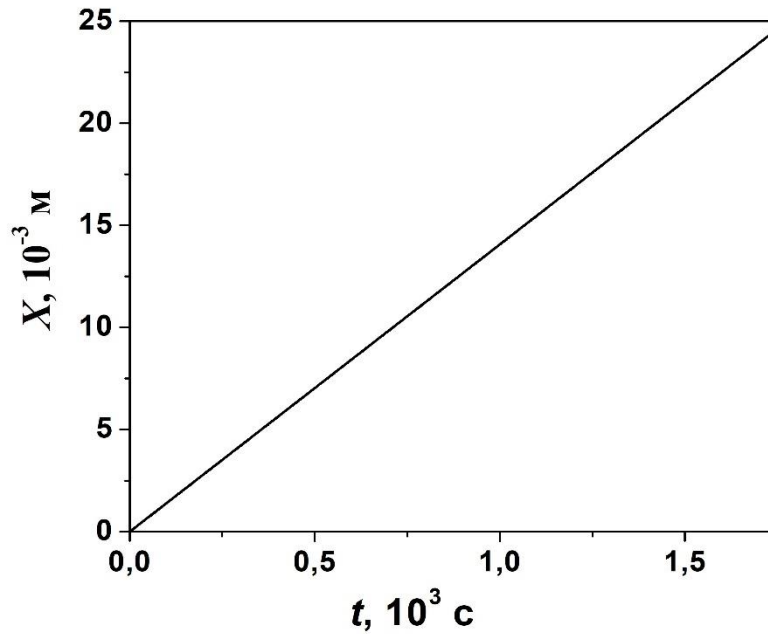


Рисунок 3.8 – Залежність $X(t)$ для моделі з врахуванням пружних деформацій.

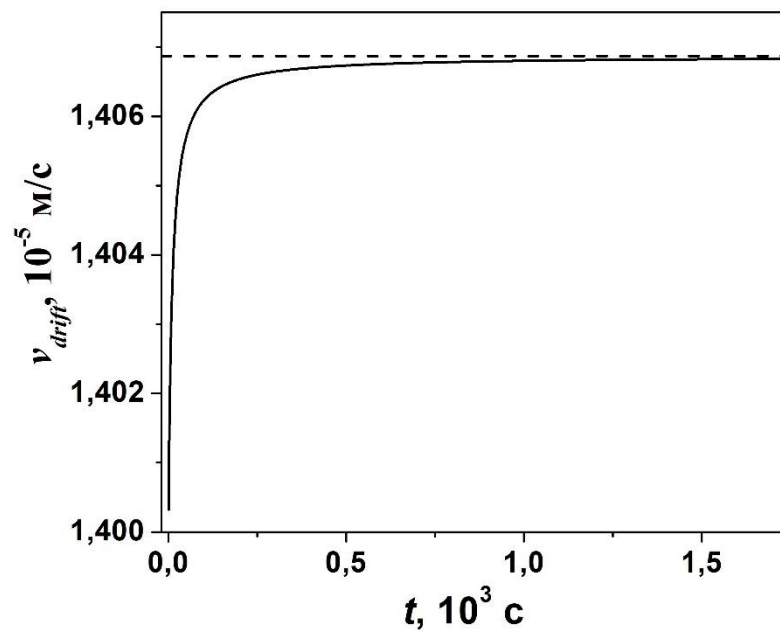


Рисунок 3.9 – Залежність $v_{drift}(t)$. Штриховою лінією показано значення v_{drift} в нерозширеній ґратці.

часом, так що при збільшенні часу електроперенесення цей доданок майже зникає. Таким чином, збільшення v_{drift} з часом не пов'язано зі зміною

електричних характеристик матеріалу, а зумовлена тільки ослабленням дії ефекту Горського протягом часу електроперенесення протонів. Слід зауважити також, що врахувати розширення кристалічної ґратки завдяки присутності протонів ми змогли тільки з використанням ефективного зарядового числа.

Подальший розвиток даної моделі ми бачимо, в першу чергу, в застосуванні її для дослідження залежності ефективного зарядового числа від температури. В наших розрахунках ми використали лінійну апроксимацію електричного опору ванадію. Однак, для більш детальних досліджень ми повинні розраховувати електричний опір згідно дебаївського наближення або в рамках двохзонної моделі. Перспективним є також використання розвинутої моделі для вивчення електроперенесення водню в нанокристалічних та аморфних матеріалах. Для цього випадку також слід розвинути теорію електричного опору цих матеріалів на основі даних про структурний фактор цих матеріалів.

ВИСНОВКИ

1. Створена самоузгоджена модель електроперенесення і дифузії протонів у ванадії, яка враховує концентраційну залежність зарядового числа та деформації ґратки, спричинених протонами.
2. Розраховано концентраційну залежність зарядового числа протонів у ґратці ванадію.
3. Вперше знайдено, що врахування пружних деформацій ґратки, спричинених воднем, на процеси електроперенесення протонів у ванадії, приводить до нелінійної залежності швидкості електроперенесення протонів від часу. Швидкість електроперенесення на початку процесу мала і з часом поступово збільшується до значення, характерного для недеформованої ґратки. Пояснення ефекту пов'язано з впливом ефекту Горського на дифузію протонів у деформованій ґратці.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. II / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.- 1978.- 648 P.
2. Alefeld G. Hydrogen in metals, Vol. I / G. Alefeld and J. Völkl (Eds.) // Berlin, Heidelberg, New York: Springer Verlag.- 1978.- 648 P.
3. Verbruggen A. H. Electromigration of hydrogen in vanadium, niobium and tantalum / A. H. Verbruggen, R. Griessen, D. G. de Groot // J. Phys. F: Met. Phys.- 1986.- V. 16, no. 5.- P. 557-574.
4. 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- 307.
5. A. K. Das. The force on a moving charge in an electron gas / A. K. Das† and Sir Rudolf Peierls // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1973. - Vol. 6. - P. 2811-2821.
6. Das. A. K. The force of electromigration / A. K. Das and Sir Rudolf Peierls // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1975. - Vol. 8. - P. 3348-3352.
7. Erckmann V. Electrotransport of Interstitial H and D in V, Nb, and Ta as Experimental Evidence for the Direct Field Force / V. Erckmann and H. Wipf // Phys. Rev. Lett. - 1976. - Vol. 37, no. 6 - P. 341-344.
8. Huntington H. B. Current-induced marker motion in gold wires / H. B. Huntington and A. R. Grone // J. Phys. Chem. Solids. - 1961. - Vol. 20, no. 1-2. - P. 76-86.
9. Landauer R. The Das-Peierls electromigration theorem / R. Landauer // J. Phys. C: Solid State Phys.- 1975.- V. 8.- P. L389-392.
10. Landauer R. Geometry and boundary conditions in the Das-Peierls electromigration theorem / R. Landauer // Phys. Rev. B.- 1977.- V. 16.- P. 4698-4701.
11. Sham I. J. Microscopic theory of the driving force in electromigration / I. J. Sham // Physical Review B.- 1975.- V. 12, no. 8.- P. 3142-3149.
12. J. van Ek. Electromigration of hydrogen in metals: Theory and experiment / J. van Ek, A. Lodder // Defect and Diffusion Forum.- 1994.- P. 115-116, 1-38.

13. 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.
14. 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.
15. 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.
16. Schaumann G. The diffusion coefficients of hydrogen and deuterium in vanadium, niobium, and tantalum by Gorsky-effect measurements / G. Schaumann, J. Völkl and G. Alefeld // *phys. stat. sol.*-1970.- V. 42.- P. 401-413.
17. Grib A. Diffusion of the hydrogen in nanocrystalline vanadium films / A. Grib, M. Vitort, S. Petrushenko, and S. Dukarov // *Фізика низьких температур*.- 2023.- Т.49, no. 4.- С. 452-458.
18. Shewmon P. Diffusion in solids / Paul G. Shewmon // New York: McGraw-Hill Book Company.- 1963.- 203 P.
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. 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.
21. 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.
22. Völkl J. The Gorsky effect / J. Völkl // *Berichte der Bunsen-Gesellschaft*.- 1972.- Bd. 76, no. 8.- P. 797-805.

23. Völkl J. The Gorsky Effect: Recent Results / J. Völkl and G. Alefeld // *Nuovo Cimento.*-1976.- V. 33B, no 1.- P. 190-204.
24. 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.
25. Lewis F. Gorsky Effect Consequences of Lattice Expansive Strain Gradients in Diffusion of Hydrogen in Metals / F. A. Lewis, X. Q. Tong, K Kandasamy, R. V. Bucur and Y. Sakamoto // *Thermochimica Acta.*- 1993.- V. 218.-P. 57-69.
26. 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.
27. Pfeiffer H. Lattice expansion of niobium and tantalum due to dissolved hydrogen and deuterium / H. Pfeiffer and H. Peisl // *Phys. Lett.*- 1977.- V. 60A, no. 4.- P. 363-364.
28. Grib A. Diffusion of the hydrogen in nanocrystalline vanadium films / Grib, M. Vitort, S. Petrushenko, and S. Dukarov // *Low Temperature Physics/Fizyka Nyzkykh Temperatur.*-2023.- V. 49, No. 4.- pp. 452–458.
29. Grib A. The influence of internal strains induced by hydrogen on the electrical resistivity of the nanocrystalline vanadium film/A. Grib, A. Kononenko, S. Petrushenko, S. Dukarov // *Proceedings of IV international conference Condensed Matter & Low Temperature Physics 2024, 3-7 June 2024. Cjnference Program and Book of Abstracts.Kharkiv-2024.*-P. 194.
30. Grib A. The influence of the Gorsky effect on the hydrogen diffusion and the formation of microcracks in vanadium films/A. Grib, A. Yaroshenko // *Proceedings of IV international conference Condensed Matter & Low Temperature Physics 2024, 3-7 June 2024. Cjnference Program and Book of Abstracts.Kharkiv-2024.*-P. 213.