

В результате оказалось, что с изменением ξ от $3.0 \cdot 10^{-4}$ до $3.0 \cdot 10^{-3}$ $\bar{R}(\xi)$ меняется в пределах от $8.7 \cdot 10^{-3}$ до $2.7 \cdot 10^{-2}$.

Показатель ослабления серии оптических керамик ZnSe, отличающихся средним размером зерен (пределы \bar{d} от 0.5 до 2.5 мкм), определяли спектрофотометрическим способом. Используя (1), нашли, что в ИК области спектра в исследованных материалах $\bar{R}(\xi)$ находится в пределах от 6.1×10^{-3} до $3.1 \cdot 10^{-2}$. Хорошее согласие экспериментальных данных с расчетными указывает на то, что отражение от межзеренных границ является, по-видимому, основным механизмом потерь энергии излучения в полукристаллах.

Создание в процессе получения оптического поликристалла условий для преимущественной ориентации зерен позволило бы уменьшить рассеяние на их границах, поскольку число отражений от границ может при этом значительно уменьшиться. Существенна и химическая чистота границ, влияющая на параметр ξ . С этой точки зрения весьма перспективно получение поликристаллического ZnSe методом осаждения из газовой фазы (CVD) [7].

Авторы благодарят Е. Д. Сереженко за полезные обсуждения.

Список литературы

- [1] Емелин В. Я., Классен Н. В., Осипьян Ю. А., Табеев Э. Ф. // Препринт ИФТТ. Черноголовка, 1980. 10 с.
- [2] Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости. М.: Наука, 1987. 248 с.
- [3] Блистанов А. А., Бойдаренко В. С. и др. Акустические кристаллы. Справочник / Под ред. М. П. Шаскольской. М.: Наука, 1982. 632 с.
- [4] Кулаков М. П., Фадеев А. В. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1980. Т. 16. № 1. С. 159—161.
- [5] Брызгалов А. Н., Слепченко Б. М., Мусатов В. В., Виравчев Б. П., Романова Г. И. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1989. Т. 25. № 9. С. 1430—1433.
- [6] Сивухин Д. В. Оптика. М.: Наука, 1985. 752 с.
- [7] Владыко М. Н., Дерновский В. И., Татарченко В. А. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1986. Т. 22. № 2. С. 208—210.

Челябинский государственный
педагогический институт
Челябинск

Поступило в Редакцию
4 апреля 1989 г.
В окончательной редакции
9 августа 1989 г.

УДК 539.219.3

Физика твердого тела, том 32, № 2, 1990
Solid State Physics, vol. 32, N 2, 1990

КВАНТОВАЯ ДИФФУЗИЯ ВОДОРОДА В ГИДРИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

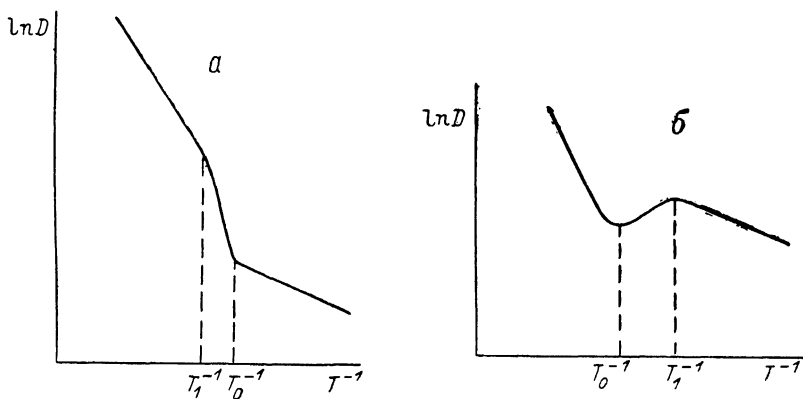
А. И. Морозов, А. С. Сигов

Гидриды переходных металлов весьма перспективны для наблюдения квантовой диффузии. При комнатной температуре основной механизм диффузии водорода по междоузлиям металлической матрицы связан с классическими надбарьерными переходами. С понижением T их вероятность экспоненциально падает, а в области низких температур преобладающий механизм диффузии определяется туннельными переходами из одного междоузлия в другое. Тот факт, что характерный матричный элемент туннелирования для водорода в металле по порядку величины составляет $0.1—1$ К [1], позволяет утверждать, что этот переход должен происходить в экспериментально достижимой области температур. При этом падение коэффициента диффузии D с понижением температуры должно смениться его возрастанием [2].

Однако такое явление экспериментально не наблюдалось. Как будет показано ниже, это связано либо с явлением расслоения на высоко- и низкоконцентрированную фазы водорода в металле, либо с захватом водорода кристаллическими дефектами. Рассмотрим отдельно два случая: 1) концентрация водорода x мала, но намного превосходит концентрацию точечных дефектов в образце y ; 2) противоположный предел $y \gg x$.

1) $1 \gg x \gg y$. Реально эта область отвечает концентрациям $x \sim 0.01$ и практически для всех соединений MeH_x в диапазоне низких температур соответствует двухфазному состоянию [3]. Поэтому необходимо рассмотреть поведение макроскопического коэффициента диффузии в двухфазной области.

Поскольку $x \ll 1$, двухфазное состояние будет представлять собой вкрапления высококонцентрированной β -фазы в низкоконцентрированной α -фазе. Сама структура β -фазы при нашем рассмотрении не имеет принципиального значения. Подвижностью вкраплений β -фазы можно пренеб-



Зависимость коэффициента диффузии от температуры. $T_1 > T_0$ (а), $T_1 < T_0$ (б).

речь, поэтому процесс переноса происходит за счет водорода, находящегося в α -фазе. Следовательно, для макроскопического коэффициента диффузии D в области T , лежащих ниже температуры расслоения на фазы $T_1(x)$, получаем

$$D(T) = c_\alpha(T) D_\alpha(T)/x, \quad (1)$$

где c_α , D_α — концентрация водорода и его коэффициент диффузии в α -фазе; коэффициент c_α/x в (1) представляет собой долю водорода, находящегося в α -фазе. Величина $c_\alpha(T)$ экспоненциально убывает с температурой для $T < T_1(x)$ (см., например, [4]): $c_\alpha = \exp(-W_0/T)$, где W_0 — удельная энергия связи водорода в β -фазе. Отсюда получаем, что $T_1(x) = -W_0/|\ln x|$. При переходе в двухфазное состояние должна измениться энергия активации E для температурной зависимости коэффициента диффузии D

$$D = D_0 \exp(-E/T). \quad (2)$$

Если в однофазной области она равнялась высоте барьера между двумя положениями равновесия в соседних междоузлиях E_0 , то при $T < T_1$ $E = E_0 + W_0$.

Пусть теперь при $T_0 < T_1$ характер диффузии изменяется от классического к квантовому. Если величина T меньше температуры Дебая, то зависимость $D_\alpha(T)$ является степенной [1], и ниже T_0 роль E в (2) играет W_0 . Общий вид зависимости $D(T)$ показан на рисунке, а. Если же $T_0 > T_1$ (см. рисунок, б), то вблизи T_0 зависимость $D(T)$ будет переходить от экспоненциальной с $E = E_0$ к степенному возрастанию с понижением T . При $T = T_1$ рост $D(T)$ сменится экспоненциальной зависимостью (2) и $E = W_0$.

2) $x \ll y$. В случае низких концентраций водорода весь достижимый для экспериментальных исследований диффузии диапазон температур соответствует однофазной области. Основным эффектом, препятствующим наблюдению роста D с понижением T , является захват водорода другими точечными дефектами, дислокациями и прочими дефектами упаковки. Когда роль ловушек играют точечные дефекты определенного типа, $D(T)$ полностью аналогична рассмотренной в п. 1 и изображенной на рисунке, а, б. При этом, согласно [5],

$$D(T) = x(T) D_a(T) = [y(T/\tilde{W}_0)^2 \exp(\tilde{W}_0/T) + 1]^{-1} D_a(T), \quad (3)$$

x — доля незахваченных атомов водорода, \tilde{W}_0 — энергия связи водорода в ловушке. Температура

$$T_1^*(y) = \tilde{W}_0 / |\ln y| \quad (4)$$

является температурой кластеризации водорода с неподвижными точечными дефектами. Поскольку у дейтерия (третия) матричный элемент туннелирования на несколько порядков меньше, чем у протия, для него величина T_0 попадает в область предельно низких T , а излом $D(T)$ при T_0 , соответствующей протию (см. рисунок, а), отсутствует.

При сопоставлении выводов теории с экспериментальными результатами необходимо особое внимание обращать на метод получения последних. Эксперименты по ЯМР и рассеянию нейтронов определяют локальную частоту прыжков атомов водорода, методы эффекта Горского и релаксации сопротивления позволяют найти непосредственно макроскопический коэффициент диффузии [1], что и сделано для изотопов водорода в ниобии и тантале [6-8]. Для протия энергия активации уменьшалась при понижении температуры ниже 250 К в обоих металлах. Для дейтерия и третия такое уменьшение отсутствует, что может свидетельствовать, по нашему мнению, о появлении квантового вклада в диффузию протия.

Большинство измерений относится к случаю малых x , когда основную роль играют ловушки неизвестной природы. Введение примесей азота в ниобий [9] приводило к увеличению энергии активации в области $T < T_1^*$, что интерпретировалось авторами работы как отсутствие излома. На самом деле концентрация и величина \tilde{W}_0 примесей азота превосходили соответствующие параметры ловушек, имевшихся до введения азота, поэтому главную роль начинал играть захват водорода атомами азота. А величина \tilde{W}_0 для азота оказалась близкой E_0 .

Вопрос о наличии квантовой диффузии водорода в ниобии и тантале требует дальнейших исследований с целью согласования выводов теории и результатов эксперимента. Они могут проводиться на чистых образцах с концентрацией водорода $x \sim 10^{-2} - 10^{-1}$, причем значения $s_a(T)$ должны быть получены из независимого эксперимента, что позволит определить $D_a(T)$. Для проверки зависимости (4) с последующим расчетом $D_a(T)$ возможны также исследования на образцах с известной меняющейся концентрацией определенных примесей.

Список литературы

- [1] Fukai Y., Sugimoto H. // Adv. Phys. 1985. V. 34. N 2. P. 263—326.
- [2] Андреев А. Ф., Лифшиц И. М. // ЖЭТФ. 1969. Т. 56. № 6. С. 2057—2068.
- [3] Водород в металлах / Под ред. Г. Алефельда, И. Фёлькия. М., 1981.
- [4] Смирнов А. А. Теория сплавов внедрения. М., 1979. 368 с.
- [5] Морозов А. И., Сигов А. С. // ЖЭТФ. 1989. Т. 95. № 1. С. 170—177.
- [6] Schaumann G., Völkl J., Alefeld G. // Phys. St. Sol. 1970. V. 42. N 1. P. 401—413.
- [7] Wipf H., Alefeld G. // Phys. St. Sol. (a). 1974. V. 23. N 1. P. 175—186.
- [8] Qi Zh., Völkl J., Lässer R., Wenz H. // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 10. P. 2053—2062.
- [9] Richter D., Töpler J., Springer T. // J. Phys. F. 1976. V. 6. N 4. P. L93—L97.

Московский институт радиотехники,
электроники и автоматики
Москва

Поступила в Редакцию
23 мая 1989 г.
В окончательной редакции
21 сентября 1989 г.