

А. Ф. ЛУБЧЕНКО, В. Н. ПАВЛОВИЧ

ТЕОРИЯ ДИФФУЗИИ ЛЕГКИХ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Боголюбовым 4 VII 1975)

Известно, что зависимость коэффициента диффузии атомов в твердых телах от температуры довольно хорошо описывается формулой Аррениуса

$$D=D_0 \exp \left(-\frac{U_0}{kT} \right), \quad (1)$$

где U_0 — энергия активации миграции, D_0 — не зависящая от T величина. Согласно теории Виньярда ⁽¹⁾ величину U_0 часто трактуют как высоту потенциального барьера, который разделяет равновесные положения диффундирующего атома. Однако из данных по рассеянию медленных нейтронов в системах Н—V, Н—Nb и др. следует, что энергия локальных колебаний водорода (0,123; 0,167 ⁽²⁾ и 0,114; 0,177 эв ⁽³⁾ соответственно) больше энергии активации миграции (0,052±0,004 и 0,106±0,006 эв при $T>250^\circ\text{K}$ ⁽⁴⁾), т. е. высота потенциального барьера больше U_0 . Кроме того в указанных выше системах наблюдается зависимость энергии активации миграции от T (зависимость $\ln D$ от T не является линейной).

Чтобы объяснить отмеченные выше особенности диффузии легких атомов внедрения, рассмотрим кристалл с малой концентрацией примесных атомов. Для вычисления вектора состояния такого кристалла можно воспользоваться адиабатическим приближением. Тогда для случая локализации примеси в междоузлии κ вектор состояния запишется в виде $\varphi_{\kappa l}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |i\rangle$. Здесь $\mathbf{r}$ — координата примеси, $\mathbf{R}$ — координаты атомов растворителя (равновесные значения $\mathbf{R}$ являются функциями κ), $\varphi_{\kappa l}(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ — волновая функция примесного атома, вычисленная в адиабатическом приближении, l — совокупность квантовых чисел, описывающих его колебательное состояние, $|i\rangle$ — собственные функции оператора

$$H_1 = U_{\kappa l}(\mathbf{R}^0[\kappa]) + \hbar \sum_s \omega_s (b_s^+ b_s + 1/2) + \hbar \sum_{s_1, s_2, s_3} Y_{s_1 s_2 s_3} \prod_{i=1}^3 (b_{s_i}^+ + b_{s_i}),$$

где $Y_{s_1 s_2 s_3}$ — константа ангармонизма, $U_{\kappa l}(\mathbf{R}^0[\kappa])$ — нулевой член разложения потенциальной энергии в ряд по степеням смещения ядер от положений равновесия, b_s^+ , b_s — операторы рождения и уничтожения элементарных возбуждений частоты ω_s , описывающих колебания решетки растворителя.

При переходе примесного атома в междоузлие κ' положения равновесия атомов растворителя изменяются; величины этого изменения в нормальных координатах будем обозначать ξ_s (для упрощения мы пренебрегаем ее слабой зависимостью от l). Вектор состояния системы при этом запишется в виде $\varphi_{\kappa' l'}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) |f\rangle$, где $|f\rangle$ — собственные функции оператора

$$H_2 = U_{\kappa' l'}(\mathbf{R}^0[\kappa]) + \hbar \sum_s \omega_s (b_s^+ b_s + 1/2) - \hbar \sum_s \xi_s^2 \omega_s (b_s^+ + b_s) + \\ + \hbar \sum_{s_1, s_2, s_3} Y_{s_1 s_2 s_3} \prod_{i=1}^3 (b_{s_i}^+ + b_{s_i}).$$

Пренебрегая далее слабой неортогональностью функций φ_{kl} для различных k и используя кондоновское приближение, запишем выражение для вероятности перехода $|\kappa l\rangle|i\rangle \rightarrow |\kappa' l'\rangle|f\rangle$ в единицу времени в виде ⁽⁵⁾

$$w_{\kappa l, \kappa' l'} = 2\hbar^{-2} |L_{\kappa\kappa'}^{ii'}|^2 \operatorname{Re} \int_0^\infty d\mu \exp \{i\mu\Omega_{ll'} - i\mu A + i\mu\lambda + g(\mu) - \mu\eta\}, \quad \eta \rightarrow 0; \quad (2)$$

здесь

$$\hbar\Omega_{ll'} = U_{\kappa l} - U_{\kappa' l'} - V_{\kappa l} + V_{\kappa' l'} + A, \quad A = \sum_s \xi_s^2 \omega_s,$$

$$L_{\kappa\kappa'}^{ii'} = \langle \kappa l | V_{\kappa}(r, R) | \kappa' l' \rangle, \quad V_{\kappa l} = \{ \langle \kappa l | V_{\kappa}(r, R) | \kappa l \rangle \}_{R=R^0},$$

$V_{\kappa}(r, R)$ — энергия взаимодействия примесного атома, локализованного в κ , с атомами растворителя,

$$\lambda = \sum_s \xi_s^2 \omega_s^2 \left[\frac{n_s + 1}{\omega_s - i\gamma_s} + \frac{n_s}{\omega_s + i\gamma_s} \right], \quad n_s = \{e^{-\beta\hbar\omega_s} - 1\}^{-1},$$

$$g(\mu) = \sum_s \xi_s^2 \omega_s^2 \left[(n_s + 1) \frac{e^{-i\mu(\omega_s - i\gamma_s)} - 1}{(\omega_s - i\gamma_s)^2} + n_s \frac{e^{i\mu(\omega_s + i\gamma_s)} - 1}{(\omega_s + i\gamma_s)^2} \right],$$

γ_s — константа ангармонического затухания ^(6, 7), $\beta = (kT)^{-1}$ (для упрощения мы пренебрегаем изменением ω_s , обусловленным ангармонизмом).

Для вычисления (2) представим его интеграл в виде суммы двух с границами $[0, \mu_0]$ и $[\mu_0, \infty]$, где μ_0 выбирается из условия $\mu_0 \omega_m < 1$ (ω_m — максимальное значение ω_s). Тогда при высоких температурах, когда выполняется условие

$$\omega_m^{-2} B^2 \gg 1 \quad (3)$$

и $\alpha C/B^4 < 1$, где

$$B^2 = \frac{1}{2} \sum_s \xi_s^2 \omega_s^2 (2n_s + 1), \quad C = \frac{1}{6} \sum_s \xi_s^2 \omega_s^3, \quad \alpha = \Omega_{ll'} - A,$$

$$w_{\kappa l, \kappa' l'} = \frac{\pi^{1/2}}{\hbar^2 B} |L_{\kappa\kappa'}^{ii'}|^2 \exp \left\{ -\frac{\alpha^2}{4B^2} + \frac{\alpha^3 C}{8B^6} \right\} \quad (4)$$

(второй интеграл при условии (3) значительно меньше первого). При тех температурах, для которых $\alpha C/B^4 \ll 1$ ($\hbar\omega_s \ll kT$) и $l=l'$ ($\Omega_{ll'}=0$), выражение (4) совпадает с полученным впервые в ⁽⁸⁾ и эквивалентно (1).

В широком интервале температур, для которых выполняется условие (3),

$$w_{\kappa l, \kappa' l'} = \frac{2\sqrt{\pi}}{\hbar^2 (3C)^{1/3}} |L_{\kappa\kappa'}^{ii'}|^2 v(Q) \exp \left\{ \frac{B^2 \alpha}{3C} + \frac{2B^6}{27C^2} \right\}, \quad (5)$$

где

$$Q = (3C)^{-1/3} \left[\frac{B^4}{3C} + \alpha \right], \quad v(Q) = -\frac{i}{2\pi} \int dz e^{zQ - z^3/3},$$

$v(Q)$ — функция Эйри.

Выражение (5) справедливо при $Q > 0$. Из него следует, что в широком интервале значений T зависимость $\ln D$ от T^{-1} не является линейной. Отклонение от линейности увеличивается, если учесть все состояния l . Действительно, вероятность нахождения примесного атома в колебательном состоянии $l=n_\tau$

$$p_l = (1 - e^{-\beta\hbar\omega_\tau}) e^{-\beta\hbar\omega_\tau n_\tau},$$

где ω_τ — частота локальных колебаний, поэтому

$$w_{\kappa\kappa'} = \sum_{l, l'} p_l w_{\kappa l, \kappa' l'} \quad (6)$$

Рассчитанные по этой формуле значения $w_{\kappa\kappa'}$ для системы Н—Nb ($\hbar\omega_\tau = 0,114$ эв) в предположении, что примесный атом колеблется в гармонической потенциальной яме, имеющей два уровня ($n_\tau = 0$ и $n_\tau = 1$) при длине перескока, равной $a\sqrt{2}/4$, представлены на рис. 1 (пунктирной линией изображено экспериментальное значение $\ln D$ при высоких значениях T ⁽¹⁾):

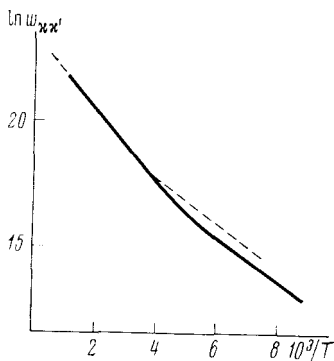


Рис. 1

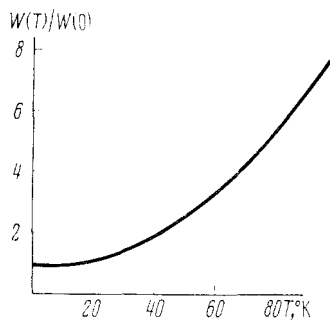


Рис. 2

его значение при $T = 500^\circ$ К использовано для определения параметров теории).

Выражение (2) в общем случае можно представить также в виде

$$w_{\kappa l, \kappa' l'} = 2\hbar^{-2} e^{-g_0} |L_{\kappa\kappa'}^{ll'}|^2 \gamma \sum_{\dots k_s \dots = -\infty}^{\infty} \prod_s \left(\frac{a_s}{b_s} \right)^{k_s/2} \frac{J_{|k_s|}(2\sqrt{a_s b_s})}{[\Omega_{ll'} - \sum_s k_s \omega_s]^2 + \gamma^2}, \quad (7)$$

где

$$\gamma = \sum_s \xi_s^2 (2n_s + 1) \gamma_s, \quad a_s = \xi_s^2 (n_s + 1), \quad b_s = \xi_s^2 n_s, \quad g_0 = \sum_s \xi_s^2 (2n_s + 1),$$

$J_{|k_s|}(x)$ — функция Бесселя порядка $|k_s|$. Это выражение полезно для исследования зависимости $w_{\kappa\kappa'}$ от T при малых T . В этом случае, при условии $\sum_s \xi_s^2 \ll 1$ (что, по-видимому, для атомов внедрения маловероятно)

$$w_{\kappa l, \kappa' l'} = \frac{2}{\hbar^2 \gamma} |L_{\kappa\kappa'}^{ll'}|^2 e^{-g_0},$$

т. е. с ростом температуры $w_{\kappa\kappa'}$ убывает как γ^{-1} . Для реальных значений ξ_s^2 вычисления $w_{\kappa\kappa'}$ с помощью (6) и (7) при $n_s \ll 1$, когда можно ограничиться первыми членами разложения $J_{|k_s|}(x)$ в ряд по x , представлены на рис. 2.

Авторы благодарны Н. Н. Боголюбову за обсуждения работы.

Институт ядерных исследований
Академия наук УССР
Киев

Поступило
25 VI 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ G. H. Vineyard, J. Phys. Chem. Sol., v. 3, 124 (1957). ² J. J. Rush, H. E. Flovittow, J. Chem. Phys., v. 48, 3795 (1968). ³ Neutron Inelastic Scattering I. Proc. Symp. Copenhagen, 1968. IAEA, Vienna, 1968. ⁴ G. Schaumann, J. Volkl, G. Alefeld, Phys. Stat. Sol., v. 42, 401 (1970). ⁵ A. F. Lubchenko, B. M. Pavlik, ibid., v. 7, 405 (1964). ⁶ A. F. Lubchenko, B. M. Pavlik, ibid., v. 7, 433 (1964). ⁷ A. A. Марабудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, М., «Мир», 1968. ⁸ C. P. Flynn, A. M. Stoneham, Phys. Rev. B, Solid State, v. 1, 3966 (1970).