

ДВИЖЕНИЕ ЗАРЯДОВ В ТВЕРДОМ ДЕЙТЕРИИ

А.Б.Трусов, Л.П.Межов-Деглин¹⁾, А.А.ЛевченкоИнститут физики твердого тела РАН
142432 Черноголовка, Московской обл., Россия

Поступила в редакцию 2 февраля 1996 г.

Измерена скорость движения и определены подвижность и коэффициент диффузии положительных и отрицательных зарядов (заряженных дефектов) в твердом дейтерии. Обнаружено, что вблизи температуры плавления в полях $E < 5 \cdot 10^5$ В/см подвижность зарядов обоих знаков экспоненциально падает с понижением температуры. Коэффициент диффузии положительных зарядов D_+ в несколько раз превышает коэффициент диффузии отрицательных D_- . Энергия активации диффузии составляет для приводимого образца $\Delta_- \approx 480$ К для отрицательных зарядов и $\Delta_+ \approx 340$ К – для положительных, что близко к известным из литературы значениям энергии активации самодиффузии молекул $\Delta_s = 270 \div 330$ К. Естественно предположить, что диффузия положительных зарядов, как и самодиффузия молекул, контролируется их взаимодействием с вакансиями.

PACS: 67.80.-s

В данной работе приведены результаты измерений скорости дрейфа положительных и отрицательных зарядов (заряженных дефектов) в твердом орто-дейтерии в интервале температур $T = 18,7 \div 15,0$ К. Измерения проводились время-пролетной методикой в диоде, состоящем из радиоактивного источника зарядов (титано-третиевая мишень) и коллектора. Расстояние источник-коллектор составляло $L = 0,2$ мм. Диод размещался внутри металлической ампулы, в которой выращивали кристаллы дейтерия при постоянном давлении. Заряды обоих знаков образовывались в кристалле под действием β -излучения в слое толщиной около 10 мкм, прилегающем к радиоактивному источнику. Знак заряда, дрейфующего сквозь кристалл от источника к коллектору, определялся полярностью приложенного к источнику электрического напряжения U .

Среднюю скорость дрейфа зарядов в поле $E \approx U/L$ определяли по времени прихода фронта заряженных частиц на коллектор при ступенчатом включении напряжения U (время-пролетная методика). Погрешность измерений составляла $\pm 20\%$. Эта методика успешно применялась ранее для изучения полевых и температурных зависимостей скорости движения зарядов в твердом водороде [1,2], которые проводили в той же ячейке.

В данных экспериментах кристаллы дейтерия выращивали из жидкости при различных постоянных давлениях от 0,4 до 12 атм со скоростью $0,5 \div 1$ мм/мин. Скорость роста образцов контролировали по изменению статического тока через диод при постоянном приложенном напряжении, а также по показаниям термометра, установленного на ампуле.

Подробные измерения проводились только на наиболее совершенных образцах, в которых захват движущихся зарядов ловушками в объеме был минимальным, а на переходных характеристиках диода (зависимостях тока от времени $I(t)$ при ступенчатом включении напряжения U) наблюдался только один четко выраженный максимум. В менее совершенных (блочных) образцах

¹⁾ e-mail: mezhov@issp.ac.ru

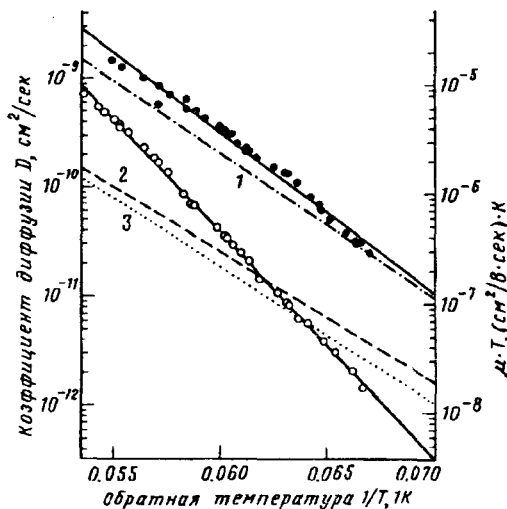
дейтерия, как и твердого водорода, на кривых $I(t)$ можно было наблюдать два максимума, соответствующих движению заряженных дефектов в блоках разной ориентации (ГПУ кристаллы сильно анизотропны). Такие образцы плавил и заменяли новыми.

Перед набором дейтерия в рабочую ячейку исходный газ пропускали через орто-пара-конвертор, содержащий катализатор $Fe(OH)_3$. Измерения при низких температурах проводились в течение длительного времени (2-3 недели). Можно полагать, что приводимые результаты относятся к кристаллам ортодейтерия состава близкого к равновесному (2% парамолекул при 20 К) [3].

Как показали результаты экспериментов, полевые зависимости скорости дрейфа зарядов v от приложенного напряжения U оказались близки к линейным для зарядов обоих знаков в диапазоне $U = 300 \div 1000$ В. Линейная зависимость скорости v от ускоряющего поля $E \approx U/L$ в полях $E = 1,5 \cdot 10^4 \div 5 \cdot 10^5$ В/см позволяет ввести понятие подвижности зарядов $\mu = v/E$ и далее, воспользовавшись соотношением Эйнштейна, определить коэффициент диффузии зарядов:

$$D = \mu \frac{kT}{e} \quad \text{или} \quad D = v \frac{L kT}{U e}.$$

Зависимости коэффициента диффузии от обратной температуры для одного из типичных образцов (N^{24}) приведены на рисунке в логарифмическом масштабе. Темные кружки относятся к положительным зарядам, светлые кружки – к отрицательным. Сплошные линии, проведенные через экспериментальные точки, соответствуют зависимости $D = D_0 \exp(-\Delta/T)$. На рисунке также показаны известные из литературы температурные зависимости коэффициента самодиффузии $D_s(T)$. Штрих-пунктирная линия 1 соответствует оценкам D_s по результатам ЯМР измерений [4] поперечного времени релаксации. Штриховая прямая 2 соответствует результатам ЯМР измерений продольного времени релаксации в работе [5]. Точечная линия 3 описывает поведение коэффициента самодиффузии в твердом дейтерии по данным теоретического расчета [6], в предположении, что самодиффузия контролируется взаимодействием молекул с вакансиями.



Зависимость коэффициента диффузии зарядов от обратной температуры. Справа указана величина произведения $\mu \cdot T$. Образец N^{24} , давление затвердевания $P_s = 7$, 6 атм. Обозначения: \bullet – положительные заряды, \circ – отрицательные заряды. Зависимость $D_s(T)$: прямая 1 – по данным ЯМР измерений [4], 2 – по данным ЯМР измерений [5], 3 – теория [6]

Из рисунка видно, что во всем интервале температур экспериментальные зависимости $D_{\pm}(T)$ близки к экспоненциальным, при этом коэффициент диффузии положительных зарядов в несколько раз превышает коэффициент диффузии отрицательных, $D_+ > D_-$. Энергия активации диффузии Δ , определяемая по наклону прямых, проведенных через экспериментальные точки на рисунке, составляет $\Delta_- = 480 \pm 10$ К для отрицательных зарядов и $\Delta_+ = 340 \pm 15$ К для положительных, что близко к энергии активации самодиффузии Δ_s молекул (~ 306 К по данным [4], ~ 276 К по данным [5], ~ 290 К из расчета [6]). Следует отметить, что от образца к образцу значения коэффициента диффузии D и энергии активации диффузии Δ зарядов одного и того же знака могли различаться. Например, расчетные значения Δ_- в 7 различных образцах колебались в пределах $450 \div 550$ К. Энергии активации положительных зарядов Δ_+ , измеренные на двух образцах, оказались равными 320 и 340 К. Вариации в величинах и температурных зависимостях $D(T)$ от образца к образцу естественно объясняются сильной анизотропией свойств ГПУ кристаллов.

Обсудим результаты измерений.

Различия в величинах и температурных зависимостях коэффициентов диффузии $D_-(T)$ и $D_+(T)$ в одном и том же образце указывают на существенную разницу во внутреннем строении заряженных дефектов разных знаков. Как и в водороде, можно полагать, что отрицательный заряд в твердом дейтерии – это электрон, локализованный в пузырьке атомных размеров, а положительный заряд – кластер (снежный шарик), состоящий из положительно заряженного молекулярного иона и слоя окружающих его нейтральных молекул (строение зарядов в твердом дейтерии обсуждается также в работе [7]).

Из результатов ЯМР измерений [4,5] и теоретических расчетов [6] следует, что в твердом дейтерии (как и в водороде) основной механизм самодиффузии молекул – вакансионный. Поскольку в наших экспериментах энергии активации диффузии положительных зарядов Δ_+ оказались близкими к энергии активации самодиффузии молекул Δ_s , можно предположить, что движение положительных зарядов контролируется тем же механизмом – взаимодействием заряженных дефектов с тепловыми вакансиями. При качественном описании движения пробной микрочастицы атомных размеров (вязко-упругое течение кристалла вокруг дефекта [8]) можно записать:

$$D_i \propto x'_v D_v \omega_v / \omega_i, \quad (1)$$

где D_i – коэффициент диффузии и ω_i – объем пробной частицы (дефекта), x'_v – концентрация вакансий вблизи дефекта, D_v – коэффициент диффузии, ω_v – удельный объем вакансий.

Если положительный заряд представляет собой кластер размером в несколько постоянных решетки, его объем много больше объема вакансии: $\omega_+ \gg \omega_v$. Поэтому следовало бы ожидать, что коэффициент диффузии положительных зарядов D_+ должен быть на один–два порядка меньше коэффициента самодиффузии $D_+ \ll D_s$ [9]. Однако сравнение значений D_+ с оценками D_s по данным ЯМР показывает, что $D_+ \geq D_s$, найденным по результатам измерений [4], и на порядок превосходит значения D_s в работе [5]. При объяснении этого факта следует учитывать, что, во-первых, концентрация вакансий x'_v вблизи положительно заряженного дефекта может существенно превышать равновесную концентрацию x_v , и, во-вторых, что входящее в выражение (1)

эффективное значение коэффициента диффузии вакансий D_v в анизотропном кристалле зависит от методики наблюдений. В ЯМР измерениях [4,5] фигурирует некоторый усредненный по разным кристаллографическим направлениям коэффициент диффузии молекул D_s (и, соответственно, D_v), а в экспериментах с зарядами определяется подвижность и, соответственно, коэффициент диффузии D_+ вдоль некоторого выделенного направления (вдоль поля E). Поскольку измерения подвижности проводились на "лучших" образцах, приводимые значения D_+ могут соответствовать максимальной подвижности, то есть максимальным значениям компонент тензора D_v в анизотропном ГПУ кристалле.

Интересно отметить, что в ГПУ кристаллах параводорода в отличие от дейтерия наблюдается иное соотношение коэффициентов диффузии и энергий активации зарядов разных знаков, а именно [10]: $D_+ \ll D_s \leq D_-$, соответственно, $\Delta_+ > \Delta_- \approx \Delta_s$. В то же время, в кристаллах, выращенных из нормального водорода (75% ортомолекул), как и в дейтерии, $D_- < D_+$, $\Delta_- > \Delta_+$. Отсюда можно сделать вывод, что при обсуждении механизмов движения зарядов в кристаллах D_2 и H_2 необходимо учитывать не только внутреннее строение дефекта и характер взаимодействия зарядов с тепловыми вакансиями, но и особенности взаимодействия заряда с молекулами разного типа.

Таким образом, в работе измерены коэффициенты диффузии положительных и отрицательных зарядов (заряженных дефектов) в твердом дейтерии. Результаты экспериментов позволяют сделать предположение о вакансионном механизме движения положительных зарядов в дейтерии. Сравнение коэффициентов диффузии (самодиффузии) и энергий активации зарядов и молекул в кристаллах D_2 и H_2 одинаковой кристаллической структуры указывает, что коэффициент диффузии зарядов в квантовых кристаллах определяется внутренним строением заряженных дефектов и особенностями взаимодействия зарядов с ближайшим окружением в кристаллической матрице. Авторы благодарны В.Н.Хлопинскому за помощь в проведении экспериментов. Исследования выполнены при поддержке ISF, грант REK-300.

-
1. А.А.Левченко, Л.П.Межов-Деглин, ЖЭТФ **98**, 349 (1990).
 2. А.А.Левченко, Л.П.Межов-Деглин, Письма в ЖЭТФ **54**, 238 (1991).
 3. *Свойства конденсированных фаз водорода и кислорода*, Справочник, Киев: Наук. думка, 1984.
 4. R.Wang, M.Smith, and D.White, J. Chem. Phys. **55**, 2661 (1971).
 5. F.Weinhaus, H.Meyer, S.M.Myers et al., Phys. Rev **B7**, 2960 (1973).
 6. C.Ebner and C.C.Sung, Phys. Rev. **A5**, 2625 (1972).
 7. R.L.Brooks, S.K.Bose, J.L.Hunt et al., Phys. Rev. **B32**, 2478 (1985).
 8. В.Б.Шикин, УФН **121**, 457 (1977).
 9. В.П.Минеев, Письма в ЖЭТФ **17**, 161 (1973).
 10. А.А.Левченко, Л.П.Межов-Деглин, ФНТ **17**, 437 (1991).