

Диффузия водорода в кубических фазах Лавеса: два частотных масштаба атомных перескоков

Скрипов А.В.



Многие кубические фазы Лавеса AB_2 (структура типа C15) могут поглощать значительные количества водорода, образуя твердые растворы внедрения AB_2H_x ($x \leq 5$). Наши исследования диффузии водорода в этих системах методами ядерного магнитного резонанса и квазиупругого рассеяния нейтронов обнаружили сосуществование двух типов перескоков атомов H с сильно различающимися характеристическими частотами.

Наиболее ярко два частотных масштаба проявляются для соединений с низкими концентрациями водорода ($x < 2.5$), в которых атомы H занимают только тетраэдрические g -междоузлия с координацией A_2B_2 . Как видно из *рис.1*, подрешетка g -междоузлий состоит из шестиугольников, причем расстояние между позициями внутри одного шестиугольника r_1 отличается от расстояния между ближайшими позициями на различных шестиугольниках r_2 . Отношение r_2/r_1 определяется позиционными параметрами X_g и Z_g атомов водорода в g -междоузлиях. Например, для соединений TaV_2H_x со структурой типа C15 $r_2/r_1 = 1.45$, т.е. шестиугольники, образованные g -позициями, хорошо отделены друг от друга. Поэтому атом водорода в TaV_2H_x совершает много перескоков по позициям внутри шестиугольника, прежде чем он перескочит на соседний шестиугольник. Следовательно, быстрый прыжковый процесс в этих соединениях соответствует локальному движению атомов H по шестиугольникам, а медленный процесс – перескокам с одного шестиугольника на другой. Очевидно, что диффузия водорода на далекие расстояния определяется медленным прыжковым процессом. Такой характер движения атомов H согласуется с результатами наших экспериментов по квазиупругому рассеянию нейтронов [1-3]. Отношение характерных частот двух прыжковых процессов в TaV_2H_x при комнатной температуре составляет $\sim 10^3$.

Однако, для ряда других фаз Лавеса с той же структурой металлической матрицы микроскопическая картина движения атомов H может ра-

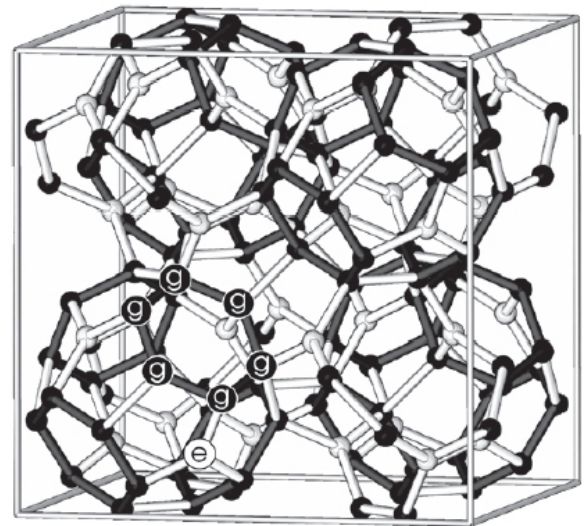


Рис. 1

Структура подрешетки тетраэдрических междоузлий типа g (координация A_2B_2 , темные шары) и e (координация AB_2 , светлые шары) в кубической фазе Лавеса AB_2

дикально измениться. Например, для соединений $Y Mn_2H_x$ со структурой типа C15 $r_2/r_1 = 0.78$, т.е. ближайшими соседями становятся g -позиции на соседних шестиугольниках. Как показали наши эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов, в этом случае быстрый прыжковый процесс соответствует локальным перескокам атомов H между двумя g -позициями на соседних шестиугольниках.

Анализ имеющихся данных по позиционным параметрам атомов H в g -междоузлиях для ряда гидрированных кубических фаз Лавеса AB_2H_x позволил нам выявить корреляцию между отношением металлических радиусов элементов A и B, R_A/R_B , и величиной r_2/r_1 . Как видно из *рис.2*, чем больше отношение R_A/R_B , тем меньше от-

ношение r_2/r_1 , причем зависимость r_2/r_1 от R_A/R_B близка к линейной. Эти результаты дают ключ к пониманию систематики прыжковых процессов для водорода в кубических фазах Лавеса. Они показывают, что хотя структура металлической подрешетки во всех твердых растворах водорода на основе кубических фаз Лавеса одна и та же, структура водородной подрешетки значительно изменяется от соединения к соединению, даже если атомы H занимают один и тот же тип междоузлий. В свою очередь, изменения структуры водородной подрешетки обуславливают разнообразие параметров прыжковых процессов для атомов H.

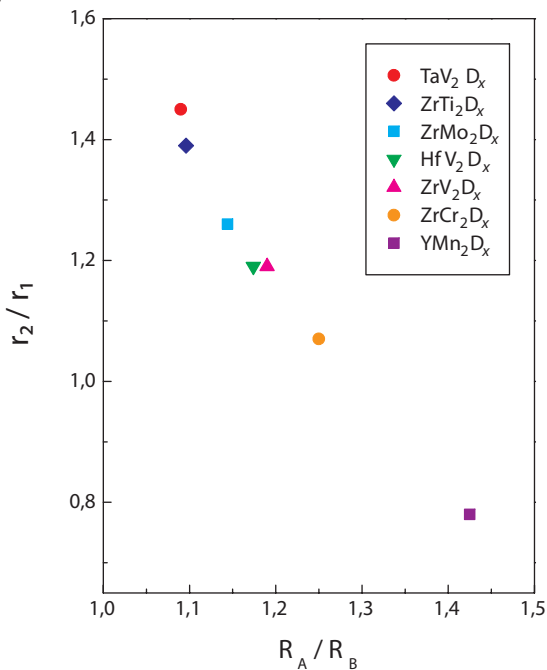


Рис. 2

Отношение расстояний между g-позициями в зависимости от R_A/R_B для ряда дейтерированных соединений AB_2D_x со структурой типа C15

В некоторых кубических фазах Лавеса локальное движение атомов водорода не “замораживается” на шкале частот 10^7-10^8 с⁻¹ вплоть до температур порядка 20К. Однако, как показывают эксперименты по квазиупругому рассеянию нейтронов, только часть всех атомов H участвует в быстром локальном движении, и эта доля $p(T)$ уменьшается при понижении температуры. Подобное поведение может быть связано с взаимодействием H-H, приводящим к образованию упорядоченных конфигураций атомов H

при низких температурах. В таких “связанных” конфигурациях быстрое локальное движение подавляется; поэтому величина $p(T)$ должна совпадать с долей “свободных” атомов H. По мере повышения температуры тепловые флуктуации разрушают упорядоченные конфигурации, и величина $p(T)$ возрастает.

Наиболее быстрое локальное движение водорода обнаружено для соединений TaV₂H_x(D_x). В этих соединениях наблюдается очень сильный рост частоты локальных перескоков τ_l^{-1} по мере уменьшения концентрации водорода. Кроме того, в TaV₂H_x(D_x) с помощью ядерного магнитного резонанса и измерений затухания ультразвука обнаружены аномальный эффект изотопического замещения H↔D на параметры низкотемпературного локального движения водорода и неаррениусовская температурная зависимость τ_l^{-1} . Все эти особенности указывают на квантовую природу низкотемпературного локального движения H (D) в TaV₂. Температурная зависимость частоты локальных перескоков атомов H (D), найденная из измерений времен спин-решеточной релаксации ядер ¹H и ²D, в интервале 20–200К удовлетворительно описывается экспоненциальной функцией вида $\tau_l^{-1} = \tau_0^{-1} \exp(T/T_0)$. В области низких температур эта зависимость существенно слабее, чем аррениусовская. Рис.3 иллюстрирует такое поведение частоты локальных перескоков атомов H (D) в TaV₂H_x(D_x).

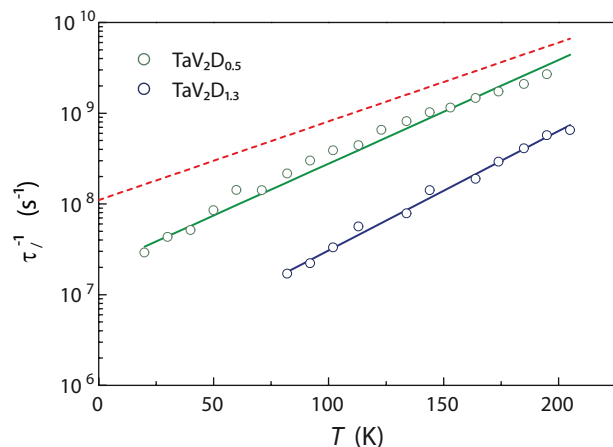


Рис. 3

Температурная зависимость частоты локальных перескоков атомов D в TaV₂D_{0,5} и TaV₂D_{1,3} (кружки и сплошные прямые) и атомов H в TaV₂H_{0,56} (штриховая прямая)

¹ Skripov A.V., Cook J.C., Sibirtsev D.S., Karmonik C., Hempelmann R., J. Phys.: Condens. Matter 10 (1998) 1787.

² Skripov A.V., Defect Diffus. Forum 224-225 (2003) 75.

³ Skripov A.V., J. Alloys Comp. 404-406 (2005) 224.