

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОДВИЖНОСТИ ВОДОРОДА В СОЕДИНЕНИЯХ $\text{HfCr}_2\text{H}_x(\text{D}_x)$ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА С14 МЕТОДОМ ЯМР

Солонинин А.В.*, Скрипов А.В., Бузлуков А.Л., Воеводина Л.С.

Институт физики металлов УрО РАН, ул. С. Ковалевской, 18,
Екатеринбург, 620219 Россия

* Fax: +7 (343) 374 5244 E-mail: alex.soloninin@imp.uran.ru

Введение

Исследование физических свойств гидрированных фаз Лавеса привлекает значительное внимание, что связано с большим разнообразием фазовых переходов и с необычной динамикой водорода в этих системах. Информация о диффузии водорода в фазах Лавеса обобщена в обзоре [1]. Для кубических фаз Лавеса (структура типа С15) микроскопическая картина движения атомов Н понята достаточно хорошо. Одной из наиболее интересных особенностей диффузии водорода в этих системах является сосуществование двух типов перескоков атомов Н с различными характерными частотами [1]. Для гексагональных же фаз Лавеса (структура типа С14) имеется лишь отрывочная информация о диффузии водорода (в системах ZrCr_2H_x [2]). Целью настоящей работы является исследование диффузии водорода в соединении HfCr_2 со структурой типа С14, а также влияния изотопического замещения $\text{H} \leftrightarrow \text{D}$ на параметры диффузии. Для получения этой информации проведены измерения времен спин-решеточной релаксации ядер ^1H и ^2D .

Результаты и обсуждение

Соединение HfCr_2 приготовлено путем дуговой плавки исходных компонентов в атмосфере гелия. Рентгенографический анализ показал, что полученный интерметаллид с кристаллической структурой типа С14 однофазен и имеет параметры решетки $a = 5.067 \text{ \AA}$, $c = 8.259 \text{ \AA}$. Гидрирование образцов проводилось в вакуумной установке типа Сивертса. Измерения проводились на порошковых образцах HfCr_2H_x и HfCr_2D_y , $x=0.3; 0.6; 0.74$; $y=0.28; 0.64$.

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации T_1^{-1} для ядер ^1H и ^2D в

$\text{HfCr}_2\text{H}_{0.6}$ и HfCr_2D_y представлены на рис. 1 и 2.

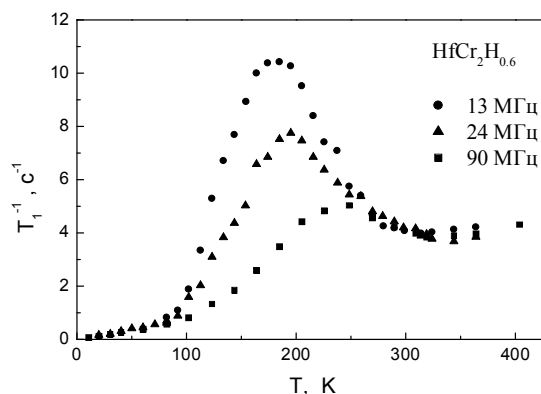


Рис. 1. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ^1H в $\text{HfCr}_2\text{H}_{0.6}$ на частотах 13, 24, 90 МГц.

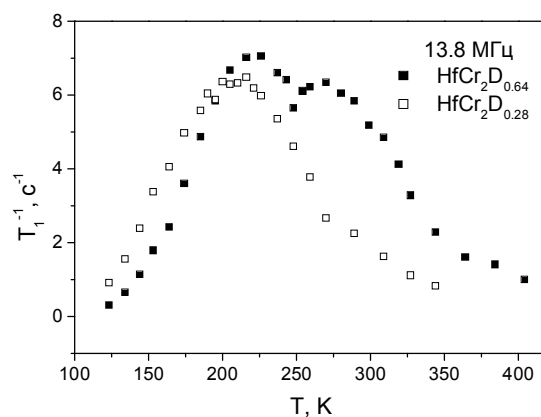


Рис. 2. Температурные зависимости скорости спин-решеточной релаксации ^2D в $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$ и $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.64}$ на частоте 13.8 МГц.

Величина T_1^{-1} в системах металл – водород обычно определяется суммой двух основных вкладов: $T_1^{-1} = T_{1e}^{-1} + T_{1m}^{-1}$, где T_{1e}^{-1} – вклад, связанный со сверхтонким взаимодействием ядер с электронами проводимости, а T_{1m}^{-1} – вклад, возникающий за счет модуляции атомным движением межъядерного диполь-дипольного взаимодействия (и квадрупольного взаимодействия для ядер со спином $I > 1/2$).

Для вклада T_{1m}^{-1} , связанного с атомным движением, характерен зависящий от резонансной частоты максимум. Этот максимум возникает при температуре, при которой частота атомных перескоков $\tau_d^{-1}(T)$ становится приблизительно равной частоте ЯМР.

Для оценки параметров движения Н(Д) необходимо разделить вклады T_{1e}^{-1} и T_{1m}^{-1} в измеряемую скорость спин-решеточной релаксации. Электронный вклад измерен в области температур ниже 40 К, который хорошо описывается линейной функцией $C_e T$. Температурные зависимости T_{1m}^{-1} для ^1H и ^2D определялись путем вычитания соответствующих вкладов $T_{1e}^{-1}(T)$ из экспериментальных данных $T_1^{-1}(T)$. На рис. 3 представлено поведение T_{1m}^{-1} в $\text{HfCr}_2\text{H}_{0.3}$ и $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$ в зависимости от обратной температуры.

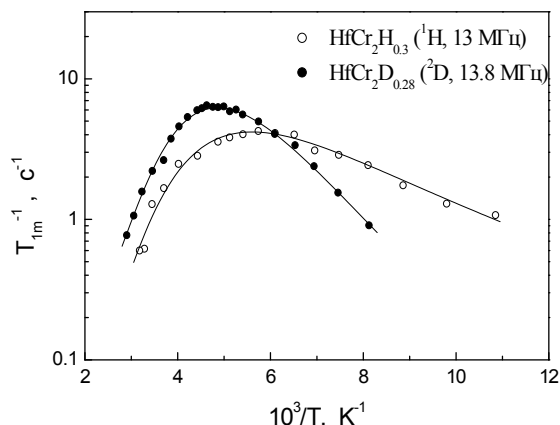


Рис. 3. Зависимости связанных с движением вкладов в скорость спин-решеточной релаксации ^1H и ^2D в $\text{HfCr}_2\text{H}_{0.3}$ и $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$ от обратной температуры. Сплошными кривыми показаны результаты аппроксимации данных моделью БПП с гауссовым распределением энергий активации.

Для параметризации экспериментальных данных по T_{1m}^{-1} в HfCr_2H_x и $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$ использовалась модель Бломбергера-Парселла-Паунда (БПП), предполагающая существование распределения τ_d^{-1} (или E_a). Параметрами модели являются среднее значение энергии активации $\bar{E}_a$, ширина распределения (дисперсия) ΔE_a и предэкспоненциальный множитель τ_{d0}^{-1} . Результаты такого моделирования для образцов с $x \approx 0.3$ показаны сплошными кривыми на рис. 3, а полученные значения

параметров для HfCr_2H_x и $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$ приведены в таблице.

Образец	$\tau_{d0}^{-1}, \text{с}^{-1}$	$\bar{E}_a, \text{эВ}$	$\Delta E_a, \text{эВ}$
$\text{HfCr}_2\text{H}_{0.3}$	1.1×10^{12}	0.138	0.043
$\text{HfCr}_2\text{H}_{0.6}$	1.2×10^{12}	0.147	0.032
$\text{HfCr}_2\text{H}_{0.74}$	4.3×10^{11}	0.141	0.025
$\text{HfCr}_2\text{D}_{0.28}$	1.2×10^{12}	0.155	0.029

Сравнение результатов для гидрированного и дейтерированного образцов близкого состава указывает на нормальный изотопический эффект. По сравнению с $\text{HfCr}_2\text{H}_{0.3}$, для образцов с большей концентрацией водорода наблюдается рост $\bar{E}_a$.

Для соединения $\text{HfCr}_2\text{D}_{0.64}$ вид температурной зависимости $T_1^{-1}(T)$ можно представить в виде суперпозиции двух перекрывающихся пиков (рис. 2), что указывает на неоднородность образца по концентрации дейтерия. Для гидрированных образцов HfCr_2H_x аналогичная концентрационная неоднородность проявляется только при $x > 1.3$, а для дейтерированных – при $x > 0.5$.

Выводы

Результаты измерений скорости спин-решеточной релаксации ^1H и ^2D в соединениях HfCr_2H_x и HfCr_2D_y со структурой типа C14 показывают, что диффузионная подвижность Н(Д) в этих системах остается высокой вплоть до весьма низких температур. При $T \approx 200$ К диффузионная подвижность водорода в HfCr_2 выше, чем в других исследованных интерметаллидах, за исключением соединения ZrCr_2 . Увеличение концентрации Н(Д) в HfCr_2 приводит к уменьшению частоты перескоков атомов водорода. Сравнение данных для гидрированных и дейтерированных соединений близкого состава показывает, что при одной и той же температуре частота перескоков атомов Д ниже частоты перескоков атомов Н.

Литература

1. Skripov A.V. Hydrogen diffusion in Laves-phase compounds. Defect and Diffusion Forum. 2004; 224-225: 75-92.
2. Skripov A.V., Belyaev M.Yu., Stepanov A.P. NMR study of hydrogen mobility in C14- and C15-type compounds ZrCr_2H_x . Solid State Commun. 1991; 78 (10): 909-912.