

КОММЕНТАРИИ ПО ПОВОДУ ПАРАМЕТРОВ ЭВОЛЮЦИИ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА, ОПРЕДЕЛЕННЫХ ПО ДАННЫМ О КИНЕТИКЕ РЕЛАКСАЦИИ ТЕПЛОЕМКОСТИ СПЛАВА Lu–H

Радченко Т.М.*, Татаренко В.А.

Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36; 03680, ГСП, Киев-142, Украина

* Факс: (380) 44 4242561; E-mail: tarad@imp.kiev.ua, tatar@imp.kiev.ua

Введение

Ближний порядок является уникальной, созданной самой природой концентрационной неоднородностью, масштабы которой соизмеримы с параметрами решетки твердого раствора. Кинетика ближнего порядка определяется микроскопической диффузией атомов на межузельные расстояния. Кинетические измерения его релаксации обеспечивают детальную информацию о дискретном диффузионном механизме — микроскопических характеристиках атомных миграций, включая вероятности и типы атомных прыжков, и энергиях активации диффузии. Кроме того, микродиффузионные измерения могут быть выполнены даже при комнатных температурах из-за кратковременности элементарных диффузионных актов. Такие результаты можно использовать для определения низкотемпературных коэффициентов диффузии и активационных энергий.

Наиболее удобный инструмент для исследования кинетики ближнего порядка — релаксация диффузного рассеяния излучений в растворе [1–3]. Другой способ — изучение изменения интегральных физических свойств, обусловленного эволюцией ближнего порядка, например, релаксации теплоемкости или удельного электросопротивления, которое позволяет более просто и быстрее получить искомые результаты.

Это сообщение посвящено дальнейшему теоретическому анализу кинетики ближнего порядка атомов водорода (H) на тетраэдрических междоузлиях ГПУ-решетки лютетия (Lu) посредством сравнения результатов, полученных независимыми методами исследования кинетики разных (но обусловленных единой «природой») характеристик — электросопротивления [4, 5] и теплоемкости [6].

Кинетические модели

Релаксация теплоемкости C_p ГПУ-Lu–H экспериментально изучалась в работе [6]. Из измерений теплоемкости во время изотермического ($T = \text{const}$) отжига [6] можно получить данные о кинетике релаксации ближнего порядка H в Lu. Зависимость

производной $dC_p(t, T)/dt$ от времени t для LuH_c в условиях изотермического отжига наблюдалась при температурах от 130 до 180 К. При изотермической диффузии атомов H в ГПУ-растворе LuH_c ($0 \leq c < 0,5$) обратное время релаксации теплоемкости $1/\tau_i$ пропорционально подвижности атомов H v_{Hi} с фактором эффективности χ_i :

$$1/\tau_i = \chi_i(1 - c)v_{Hi};$$

v_{Hi} определяется распределением Больцмана:

$$v_{Hi} = v_{0i} \exp(-E_{mi}/(k_B T)).$$

В последнем выражении E_{mi} является энергией миграции атомов H по i -му «сценарию». В случае пространственного перераспределения атомов H по (тетраэдрическим) междоузлиям она соответствует энергии активации $E_{ai} \approx E_{mi}$. Таким образом, температурная зависимость τ_i описывается так называемым «законом» Аррениуса:

$$\tau_i = \tau_{0i} \exp(E_{mi}/(k_B T)), \text{ где } \tau_{0i} = 1/(\chi_i(1 - c)v_{0i}).$$

Релаксационные времена $\{\tau_i\}$ теплоемкости для Lu–H были оценены из экспериментальных данных [6] в рамках моделей первого, —

$$\Delta C_p(t, T)/\Delta C_{p0}(T) \approx e^{-t/\tau},$$

$$dC_p(t, T)/dt \approx -\Delta C_p(t, T)/\tau, \text{ —}$$

и (более реалистического) второго, —

$$\Delta C_p(t, T)/\Delta C_{p0}(T) \approx A e^{-t/\tau_1} + (1 - A) e^{-t/\tau_2},$$

$$dC_p(t, T)/dt \approx -\Delta C_{p0}(T) \left(\frac{A e^{-t/\tau_1}}{\tau_1} + \frac{(1 - A) e^{-t/\tau_2}}{\tau_2} \right),$$

— порядков; $\Delta C_p(t, T) = C_p(t, T) - C_{p\infty}(T)$, $\Delta C_{p0}(T) = C_{p0}(T) - C_{p\infty}(T)$, $C_p(t, T)$ — мгновенная теплоемкость (в текущий момент времени t), $C_{p0}(T)$ — исходное значение теплоемкости в начальный момент ($t = 0$) отжига при температуре T , $C_{p\infty}(T)$ — равновесное ($t \rightarrow \infty$) значение теплоемкости, A и $(1 - A)$ — «веса» первого и второго релаксационных «сценариев», соответственно.

Результаты и обсуждение

Результаты измерения теплоемкости $\text{LuH}_{0,148}$ описаны моделями первого и второго порядков в

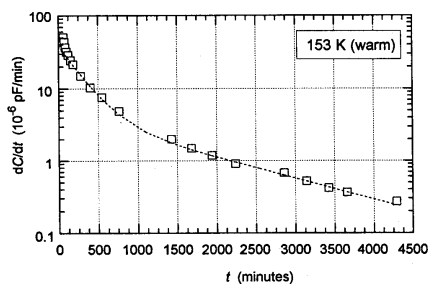


Рис. 1. Зависимость dC_p/dt от t , аппроксимированная моделью второго порядка, для $\text{LuH}_{0.148}$ при 153 К [6].

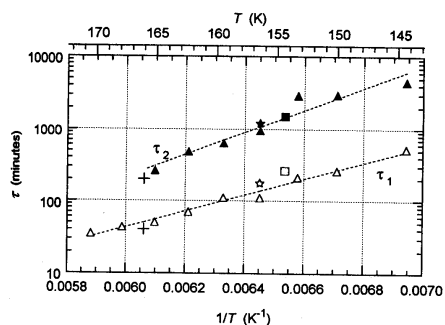


Рис. 2. Зависимости подгоночных (в модели второго порядка) параметров τ_1 и τ_2 от $1/T$ для $\text{LuH}_{0.148}$ [6].

работе [6] (см., например, Рис. 1, 2). Энергии миграции атомов Н были оценены там же в рамках «закона» Аррениуса (см. Табл. 1).

Заменяя в вышеприведенных выражениях теплоемкость C_p на остаточное удельное электросопротивление ρ , можно их свести к соответствующим кинетическим моделям, которые применимы для описания данных измерения [5] остаточного электросопротивления сплавов $\text{LuH}_{0.180}$ и $\text{LuH}_{0.254}$ (см. результаты на Рис. 3, 4). Оцененные таким образом энергии миграции также указаны в Табл. 1. Видно, что в среднем энергия миграции в более концентрированном $\text{LuH}_{0.180}$, — $(E_{m1} + E_{m2})/2 = 0,295$ эВ (по данным о ρ), — превышает энергию миграции в менее концентрированном $\text{LuH}_{0.148}$, — $(E_{m1} + E_{m2})/2 = 0,26$ эВ (по данным о C_p). Такая корреляция увеличения энергии активации с ростом c свидетельствует о тесной связи факторов, определяющих кинетику двух разных характеристик — C_p и ρ .

Автор работы [6] выбрал два подгоночных параметра τ_1 и τ_2 для более «качественного» воспроизведения данных эксперимента. В действии

Табл. 1. Энергии миграции для сплава Lu–H в моделях первого и второго порядков.

Сплав	Энергии миграции в модели 2-го порядка, $E_{m1}, \text{эВ}$ $E_{m2}, \text{эВ}$		Энергия миграции в модели 1-го порядка
монокрист. $\text{LuH}_{0.148}$	0,22 [6]	0,31 [6]	
поликрист. $\text{LuH}_{0.180}$	0,30	0,29	0,33
поликрист. $\text{LuH}_{0.254}$			0,38

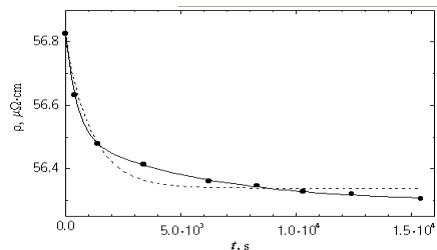


Рис. 3. Зависимость остаточного электросопротивления ρ от t для $\text{LuH}_{0.180}$ при 180,2 К (штриховая кривая соответствует модели с одним τ , а сплошная — с двумя τ_1 и τ_2 ; • — экспериментальные точки [5]).

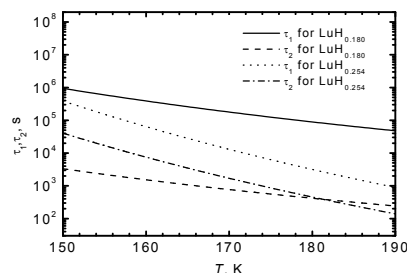


Рис. 4. Зависимость времен релаксации τ_1 и τ_2 от T , аппроксимированная по Аррениусу, для Lu–H. Для вычислений использованы результаты обработки данных эксперимента [5] в рамках модели второго порядка.

тельности же смысл этих параметров более глубокий. Характеристика кинетики релаксации теплоемкости (несмотря даже на изотропию самой скалярной величины C_p) и остаточного электросопротивления (вслед за близким порядком) Lu–H в целом двумя временами релаксации может быть обусловлена различием вероятностей прыжков атомов внедрения Н вдоль выделенных направлений осей « a_0 » и « c_0 » ГПУ-решетки монокристалла Lu или любого кристаллита в поликристалле Lu.

Благодарность

Один из соавторов (Р.Т.М.) благодарит НАТО за частичную поддержку Грантом RIG 981326.

Литература

- Khachaturyan AG. Theory of Structural Transformations In Solids. New York: John Wiley & Sons, 1983.
- Krivoglaz MA. Diffuse Scattering of X-Rays and Neutrons by Fluctuations. Berlin: Springer, 1996.
- Bley F, Amilius Z, Lefebvre S. Wave vector dependent kinetics of short-range ordering in $^{62}\text{Ni}_{0.765}\text{Fe}_{0.235}$, studied by neutron diffuse scattering. Acta metall., 1988; **36**: 1643–1652.
- Vajda P. Hydrogen in rare earth metals, including RH_{2+x} -phases. In: Gschneidner KA, Jr, editor. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. **20**. Amsterdam: North-Holland, 1995.
- Jung P, Lässer R. Short-range ordering of hydrogen isotopes in lutetium. J. Alloys & Compounds, 1992; **190**: 25–29.
- Swenson CA. Heat capacities (1 to 108 K) and linear thermal expansivities (1 to 300 K) of $\text{LuH}_{0.148}$ single crystals: Thermal relaxation effects and pairing transition. Phys. Rev. B, 1999; **59**: 14926–14935.