

ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ В АМОРФНОЙ
И КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СИСТЕМАХ $ZrV_2-H(D)$

С. В. Рычкова, М. Ю. Беляев, А. В. Скрипов, А. П. Степанов

Известно, что параметры диффузионного движения атомов водорода в металлах сильно зависят от структуры матрицы [1]. Можно ожидать изменения подвижности внедренного водорода при переходе металла из кристаллического в аморфное состояние. Исследования диффузии водорода в аморфных и кристаллических системах $TiCuH_x$ ($x \leq 1.5$) [2] и Zr_2PdH_x ($x \approx 3$) [3] методом ЯМР показали, что подвижность атомов H в аморфных сплавах значительно выше, чем в соответствующих кристаллических. Ограниченность экспериментального материала не позволяет, однако, сделать вывод, является ли такая закономерность универсальной. Цель настоящей работы состоит в изучении подвижности изотопов водорода в аморфной и кристаллической системе $ZrV_2-H(D)$ при высоких концентрациях $H(D)$.

Гидрирование кристаллических (k -) и аморфных (a -) образцов проводилось методом прямого насыщения газом. Образец $k-ZrV_2$ представляет собой интерметаллическое соединение со структурой $C15$, причем при поглощении водорода матрица сохраняет свою структуру. Образец $a-ZrV_2$, полученный методом ионно-плазменного распыления [4], также остается в аморфном состоянии после поглощения водорода, что было подтверждено с помощью рентгеноструктурного анализа. Для получения селективной информации о подвижности атомов $H(D)$ измерялись времена спин-решеточной релаксации, T_1 , ядер 1H , 2D и ^{51}V на частотах 19.3 МГц (1H и ^{51}V) и 13.8 МГц (2D) в образцах с близкими концентрациями $H(D)$: $k-ZrV_2H_{5.0}$, $k-ZrV_2D_{5.0}$, $a-ZrV_2H_{0.9}D_{4.0}$, $a-ZrV_2H_{0.2}D_{5.0}$, $a-ZrV_2D_{5.5}$. Поскольку интенсивность сигнала ЯМР для ядер D ниже, чем для ядер H , изотопический состав образцов со смешанными изотопами был смещен в сторону дейтерия. Методика измерений аналогична использованной в [5, 6]. Диффузионный вклад в скорость релаксации определялся как $T_{1d}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1e}^{-1}$, где T_{1e}^{-1} — электронный вклад, пропорциональный температуре. Экспериментальные значения $(T_{1e}T)_{H}^{-1}$, найденные из измерений в области $T < 80$ К, где диффузионный вклад пренебрежимо мал, составляют $1.75 \cdot 10^{-2}$ и $0.61 \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}\text{K}^{-1}$ для $k-ZrV_2H_{5.0}$ и $a-ZrV_2H_{0.9}D_{4.0}$ соответственно. Согласно теории Бломбергена, Парселла и Паунда (БПП) [7], T_{1d}^{-1} имеет максимум при $\omega\tau_d \approx 1$, где $\omega/2\pi$ — резонансная частота ЯМР, τ_d — среднее время жизни диффундирующих атомов в одном междоузлии. Если τ_d меняется с температурой по закону Аррениуса, то в пределах $\omega\tau_d \ll 1$ (высокие температуры) и $\omega\tau_d \gg 1$ (низкие температуры) можно ожидать линейную зависимость $\lg T_{1d}^{-1}$ от T^{-1} , наклон которой определяет энергию активации E_a .

На рис. 1 показана температурная зависимость $(T_{1d})_{H,D}^{-1}$ для ряда аморфных и кристаллических образцов $ZrV_2-H(D)$. Как видно из рис. 1, температура максимума T_{1d}^{-1} в аморфных системах приблизительно на 100 К выше, чем в кристаллических. Это означает, что в исследованной области температур ($T < 400$ К) подвижность атомов $H(D)$ в аморфных сплавах значительно ниже, чем в соответствующих кристаллических. В частности, оценка по теории БПП показывает, что эффективное значение τ_d для атомов D при 300 К в $a-ZrV_2H_{0.9}D_{4.0}$ в 9 раз больше, чем в $k-ZrV_2D_{5.0}$. Таким образом, в отличие от систем $TiCuH_x$ и Zr_2PdH_x с высокими концентрациями водорода ($n_H/n_{мет} \approx 1$), диффузия $H(D)$ в ZrV_2 замедляется при аморфизации.

С этим выводом согласуются также результаты измерения T_1^{-1} для ядер ^{51}V , представленные на рис. 2. Как показано в [5], максимум T_1^{-1} для ядер матрицы в подобных системах обусловлен флуктуациями градиента

электрического поля на ядрах, возникающими при диффузии атомов H (D). Максимум $T_1^{-1} \text{ } ^{51}\text{V}$ в $\alpha\text{-ZrV}_2\text{H}_{0,9}\text{D}_{4,0}$ смещен в сторону высоких температур относительно максимума в $k\text{-ZrV}_2\text{H}_{5,0}$, что однозначно свидетельствует о меньшей подвижности H (D) в аморфном сплаве. При низких температурах электронный вклад в $T_1^{-1} \text{ } ^{51}\text{V}$ становится доминирующим, и $T_1^{-1} \sim T$ (рис. 2). Уменьшение наклона линейного участка зависимости $T_1^{-1}(T)$ для аморфной системы по сравнению с кристаллической указывает на уменьшение плотности электронных состояний на уровне Ферми, $N(E_F)$, при аморфизации. Этот результат коррелирует с приведенными выше данными по T_1^{-1} для ядер ^1H . Уменьшение $N(E_F)$ при переходе от кристаллической системы к аморфной связано, по-видимому, с размытием

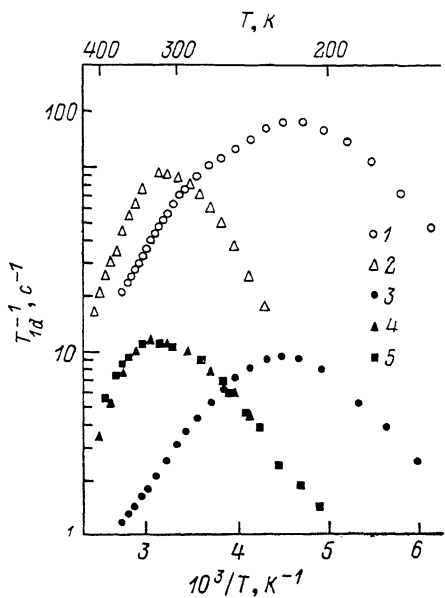


Рис. 1. Температурная зависимость диффузионного вклада в скорость спин-решеточной релаксации ядер ^1H (светлые символы) и ^2D (темные символы).

1 — $k\text{-ZrV}_2\text{H}_{5,0}$; 2, 4 — $\alpha\text{-ZrV}_2\text{H}_{0,9}\text{D}_{4,0}$; 3 — $k\text{-ZrV}_2\text{D}_{5,0}$; 5 — $\alpha\text{-ZrV}_2\text{D}_{5,5}$.

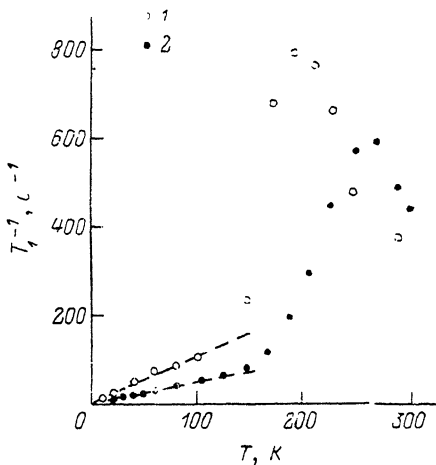


Рис. 2. Температурная зависимость скорости спин-решеточной релаксации ядер ^{51}V в $k\text{-ZrV}_2\text{H}_{5,0}$ (1) и $\alpha\text{-ZrV}_2\text{H}_{0,9}\text{D}_{4,0}$ (2).

Штриховыми линиями показан электронный вклад в T_1^{-1} при низких температурах.

пиков плотности d -электронных состояний в результате потери трансляционной симметрии.

Все приведенные на рис. 1 зависимости в координатах $\lg T_1d^{-1} - T^{-1}$ обнаруживают асимметрию относительно максимума T_1d^{-1} . Это означает, что экспериментальные данные не описываются теорией БПП с одним значением E_a . Такая ситуация типична для многих аморфных систем [2, 3, 8, 9], а также для ряда кристаллических соединений металл-водород [5, 10, 11]. Однако сравнение зависимостей $\lg T_1d^{-1}(T^{-1})$ для различных образцов в пределах $\omega\tau_d \ll 1$ (высокотемпературный склон) и $\omega\tau_d \gg 1$ (низкотемпературный склон) позволяет сделать некоторые качественные выводы о поведении средних (эффективных) значений \bar{E}_a . Во-первых, значения \bar{E}_a для аморфных систем выше, чем для соответствующих кристаллических. Во-вторых, как для аморфных, так и для кристаллических систем $\bar{E}_a^D < \bar{E}_a^H$, причем в системах смешанного изотопического состава такое неравенство имеет место для одного и того же образца. Подобный изотопический эффект в энергии активации был обнаружен в кристаллических соединениях $\text{HfV}_2\text{H}_x\text{D}_{4-x}$ и $\text{ZrV}_2\text{H}_x\text{D}_{4-x}$ [12]. Существование изотопического эффекта в E_a указывает на неприменимость классического описания диффузии водорода в кристаллическом и аморфном сплаве ZrV_2 при $T < 400$ К.

Авторы признательны В. В. Вавиловой, М. Е. Кост и Л. Н. Падурец за приготовление образцов и А. В. Иродовой за обсуждение результатов работы.

Л и т е р а т у р а

- [1] Фельдман И., Алефельд Г. В кн.: Водород в металлах. М.: Мир, 1981, т. 1, с. 379—408.
- [2] Bowtan R. C., Maeland A. J., Rhim W. K. Phys. Rev. B, 1982, vol. 26, N 12, p. 6362—6378.
- [3] Bowtan R. C., Attalla A., Maeland A. J., Johnson W. L. Sol. St. Commun., 1983, vol. 47, N 10, p. 779—782.
- [4] Падурец Л. Н., Кост М. Е., Вавилова В. В. ЖНХ, 1987, т. 32, № 2, с. 517—520.
- [5] Беляев М. Ю., Скрипов А. В., Кожанов В. Н., Степанов А. П. ФТТ, 1984, т. 26, № 7, с. 2120—2126.
- [6] Беляев М. Ю., Скрипов А. В., Степанов А. П. и др. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2747—2756.
- [7] Bloembergen N., Purcell E. M., Pound R. M. Phys. Rev., 1948, vol. 73, N 7, p. 692—712.
- [8] Dolde K., Messer R., Stolz U., Kronmüller H. J. Phys. C, 1985, vol. 18, N 36, p. 6681—6689.
- [9] Richards P. M., Shinar J. J. Phys. F, 1987, vol. 17, N 8, p. 1659—1669.
- [10] Shinar J., Davidov D., Shaltiel D. Phys. Rev. B, 1984, vol. 30, N 11, p. 6331—6341.
- [11] Jones T. C., Halstead T. K., Buschow K. H. J. J. Less-Common Met., 1980, vol. 73, N 2, p. 209—218.
- [12] Скрипов А. В., Беляев М. Ю., Рычкова С. В., Степанов А. П. ФТТ, 1987, т. 29, № 10, с. 3160—3162.

Институт физики металлов
УрО АН СССР
Свердловск

Поступило в Редакцию
9 ноября 1987 г.
В окончательной редакции
11 февраля 1988 г.

УДК 535.343.2; 535.37; 537.311 : 31

Физика твердого тела, том 30, в. 7, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 7, 1988

ЭКСИТОННАЯ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ LiI и NaI

А. А. О'Коннель-Бронин, И. Л. Куусманн, Э. Х. Фельдбах,
П. Х. Либлик

Экспериментальное исследование краевой люминесценции широкощелевых диэлектриков началось с обнаружения краевого свечения кристаллов NaI ($T=68$ К) при облучении их электронным пучком [1]. Значительный успех в этой области был достигнут благодаря изучению фотолюминесценции (ФЛ) щелочных иодидов [2]. В то же время систематического исследования катодолюминесценции (КЛ) этих кристаллов, за исключением серии работ [3—5], посвященных КЛ RbI и KI, практически не проводилось. Между тем специфика возбуждения электронным пучком может обуславливать определенные особенности спектров КЛ относительно ФЛ.

В настоящей работе впервые измерены спектры краевой КЛ кристаллов LiI, а также более детально исследованы спектры КЛ при 10 К кристаллов NaI; в частности, проведено их сравнение со спектрами ФЛ.

Объектами исследования служили кристаллы LiI и NaI, характеристики которых описаны в [6, 7]. Методика эксперимента описана в [8]. Плотность облучения образцов не превышала $5 \cdot 10^{21}$ эВ/см³·с.

На рис. 1 представлен спектр КЛ кристаллов LiI при 10 К. Доминирующей здесь является полоса с максимумом 3.3—3.4 эВ, как и в спектрах рентгенолюминесценции (РЛ), представленных в работе [6], где она интерпретировалась как свечение автолокализованных экситонов (π -по-