

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЁРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

САХАРОВ Михаил Константинович

НЕЙТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И СТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ ГИДРИДОВ
ХРОМА И АЛЮМИНИЯ

Специальность 01.04.07. – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
С.С. Хасанов

ЧЕРНОГОЛОВКА 2008

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА I. Литературный обзор	12
1.1 Кристаллическая и магнитная структуры, динамика решётки и фазовые диаграммы гидридов переходных <i>3d</i> -металлов.	12
1.2 Состояние и проблемы исследований гидридов алюминия.	24
ГЛАВА II. Методика эксперимента	37
2.1 Рентгеновская и нейтронная дифракция. Определение кристаллической и магнитной структуры гидридов.	37
2.2 Нейтронная спектроскопия гидридов.	43
2.3 Химические методы получения гидридов хрома и алюминия	50
2.4 Прямой синтез гидридов при высоком давлении водорода.	51
2.5 Анализ содержания водорода в гидридах методом термодесорбции.	52
ГЛАВА III. Кристаллическая структура, магнитные свойства и динамика решётки ГЦК и ГПУ гидридов хрома	54
3.1 Нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры. Магнитные свойства гидридов хрома и поведение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов <i>3d</i> -металлов в области низких электронных концентраций.	54
3.2 Исследование методом неупругого рассеяния нейтронов. Динамика решетки ГЦК и ГПУ гидридов хрома и аномальная зависимость энергии оптических колебаний водорода в моногидридах <i>3d</i> -металлов от межатомного расстояния.	60
ГЛАВА IV. Нейтронная спектроскопия α-модификаций AlH_3 и AlD_3	70
4.1 Низкоэнергетические решеточные моды. Исследования с помощью нейтронного спектрометра NERA-PR обратной геометрии.	71

4.2	Оптическая полоса высокоэнергетических растягивающих колебаний. Исследования с помощью нейтронного спектрометра HRMECS прямой геометрии.	76
4.3	Анализ локальных колебаний примесных атомов Н в образце AlD_3 .	79
4.4	Построение кривых плотности фононных состояний в AlH_3 и AlD_3 .	83
ГЛАВА V. Термодинамические свойства AlH_3 и AlD_3		87
5.1	Расчет температурных зависимостей теплоёмкости C_V до 900 К из плотности фононных состояний. Сравнение с экспериментом при температурах до 350 К.	87
5.2	Рентгенографическое исследование теплового расширения до 350 К. Расчет температурных зависимостей теплоёмкости C_p до 900 К.	94
5.3	Расчет термодинамических функций $\alpha\text{-AlH}_3$ и фазовой Т-Р диаграммы системы Al-H при температурах до 900 К и давлениях водорода до 90 кбар.	101
5.4	Экспериментальное построение фазовой Т-Р диаграммы системы Al-H методом закалки под давлением.	103
ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ		107
ЛИТЕРАТУРА		109

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность. Большой и устойчивый интерес к исследованию гидридов металлов в последние десятилетия обусловлен, прежде всего, расширением области применения гидридов в технике и, в особенности, перспективами их использования. В той или иной степени изучение поведения водорода в металлах связано с основными направлениями решения энергетической проблемы: ядерной, термоядерной и водородной энергетикой. Создание термостабильных замедлителей для ядерных реакторов, проблемы диффузии изотопов водорода через первую стенку термоядерных аппаратов, эффективное извлечение, хранение и транспортировка водорода, водородное охрупчивание – все эти и сопутствующие задачи делают необходимым углубление понимания металл-водородных систем.

Диссертационная работа посвящена изучению ГЦК и ГПУ гидридов хрома и наиболее плотной и термически устойчивой α модификации гидрида алюминия, исследование которых методами нейтронной физики представлялось наиболее актуальным и эффективным.

Исследование гидрида AlH_3 было интересно как с научной, так и с практической точки зрения. Гидрид метастабильно устойчив при нормальных условиях, нетоксичен и при этом содержит примерно вдвое больше атомов водорода на единицу объема, чем жидкий водород, и примерно в пять раз больший процент водорода по массе, чем используемое в аккумуляторах водорода соединение FeTiH_2 . В связи с этим, AlH_3 является одним из самых перспективных материалов для хранения и транспортировки водорода, и его всестороннее экспериментальное и теоретическое изучение интенсивно ведется практически во всех промышленно развитых странах. Главным сдерживающим фактором для широкого применения гидрида алюминия в энергетике сейчас является отсутствие информации, как обратимо переводить AlH_3 в $\text{Al}+\text{H}_2$ и обратно и при каких условиях это возможно. Первоочередная задача в этом

вопросе – определение T - P области термодинамической устойчивости AlH_3 в атмосфере водорода. Решить эту задачу традиционными методами было нельзя, поскольку при атмосферном давлении гидрид необратимо распадается при нагреве выше 150°C , и его термодинамические свойства невозможно экстраполировать на более высокие температуры из-за существенно недебаевского поведения. При высоких же температурах, равновесие $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ наступает лишь в пока слабо освоенном диапазоне давлений водорода в десятки килобар.

Задача была решена в диссертационной работе путем изучения колебательного спектра AlH_3 методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН), построения плотности фононных состояний, расчета с ее помощью термодинамических свойств AlH_3 при атмосферном давлении и линии равновесия $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ при высоких давлениях а, затем, экспериментальной проверки результатов этого расчета с использованием оригинальной аппаратуры для сжатия водорода, разработанной в ИФТТ РАН. Каждый из этапов исследования являлся самостоятельной научной задачей ввиду существенного отличия структуры и свойств гидрида алюминия от наблюдавшихся ранее у других гидридов. Для обеспечения надежности и самосогласованности результатов были также исследованы колебательный спектр и термодинамические свойства дейтерида AlD_3 .

Проведенное в диссертационной работе исследование гидрида CrH с ГЦК (γ) решеткой металла и, для сравнения, гидрида CrH с ГПУ (ϵ) решеткой представляло научный интерес, главным образом, обусловленный тем, что хром замыкает слева ряд $3d$ -металлов (Cr , Mn , Fe , Co , Ni), обладающих магнитным порядком и образующих моногидриды на базе плотноупакованных решеток металла. Кристаллическая структура [1], магнитные свойства [2] и динамика решетки [3] всех этих гидридов за исключением ГЦК гидрида хрома были изучены ранее. ГЦК гидрид хрома почти не изучался из-за сложности синтеза образцов.

Изучение ГЦК и ГПУ гидридов хрома методом нейтронной дифракции показало отсутствие магнитного упорядочения вплоть до гелиевых температур. Благодаря тому, что магнитные свойства гидридов $3d$ -металлов подчиняются модели жесткой d -зоны [2], это позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения. Работа по построению кривых Полинга-Слэтера началась в конце тридцатых годов прошлого века (см. [4]), но закончить ее удалось только сейчас путем изучения гидридов, поскольку в широких интервалах электронных концентраций невозможно было получить сплавы без водорода с достаточно просто и однозначно интерпретируемыми магнитными свойствами.

Динамика решетки ГЦК и ГПУ гидридов хрома была исследована методом НРН. Этим завершено исследование колебательных спектров моногидридов переходных металлов с октаэдрической координацией водорода. Показано, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла, является монотонной функцией расстояния R между ними и резко возрастает с увеличением R . Определяющая роль взаимодействия Н с ближайшими атомами металла была установлена благодаря возможности сравнить НРН спектры для двух гидридов хрома, ГЦК и ГПУ, с одинаковым химическим составом и близкими значениями R , но сильно различающимся расположением атомов во второй и более отдаленных координационных сферах.

Вышесказанное объясняет выбор объектов и методов исследования. Актуальность темы диссертационной работы вытекает из научной и практической значимости решавшихся задач.

Цель работы состояла в экспериментальном исследовании кристаллической и магнитной структуры гидридов γ -CrH и ϵ -CrH; изучении динамики решетки гидридов хрома и α модификации гидроксида и дейтерида

алюминия; определении термодинамических свойств гидрида и дейтерида алюминия при атмосферном давлении в возможно большем интервале температур; расчете T - P области термодинамической устойчивости α -AlH₃ в возможно большем интервале давлений водорода; экспериментальной проверке рассчитанной T - P диаграммы системы Al-H и в определении минимальных давлении и температуры прямого синтеза α -AlH₃ из элементов.

Научная новизна.

1. Установлено, что атомы водорода занимают октаэдрические позиции в ГЦК подрешётке металла у гидрида γ -CrH. Этим завершено изучение координации водорода в гидридах $3d$ -металлов с плотноупакованными структурами.
2. Установлено, что γ и ϵ гидриды хрома являются парамагнетиками до гелиевых температур. Это позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения.
3. Исследован НРН спектр γ -CrH. Его сравнение со спектром ϵ -CrH показало, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах $3d$ -металлов определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла.
4. Измерены НРН спектры α -AlH₃ и α -AlD₃. Обнаружена и исследована высокоэнергетическая область растягивающих оптических колебаний, предсказанная теоретически. Построены спектры плотности фононных состояний $g(\omega)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃.
5. Из $g(\omega)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃ рассчитаны зависимости теплоемкости $C_V(T)$.
6. Измерены температурные зависимости параметров кристаллической решетки и объема AlH₃ и AlD₃ при $80 < T < 370$ К.
7. Рассчитаны зависимости теплоемкости $C_P(T)$ для AlH₃ и AlD₃ до 1000 К.

8. Из зависимости $C_p(T)$ для AlH_3 рассчитаны его стандартная энергия Гиббса и линия термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при давлениях водорода до 90 кбар.
9. Экспериментально определены условия образования и разложения AlH_3 при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Результаты измерений хорошо согласуются с проведённым расчётом.

Личный вклад автора.

Все включенные в диссертацию экспериментальные данные получены, а расчеты произведены лично автором или при его непосредственном участии. Автор принимал участие в обработке, анализе и обсуждении результатов, изложенных в работе, а также в подготовке публикаций в печать.

Научная и практическая ценность. Нейтронографическое исследование гидридов хрома позволило завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов. В результате, теперь можно предсказывать магнитные свойства ГЦК и ГПУ сплавов любых $3d$ -металлов в любых пропорциях.

Исследование НРН спектров гидридов хрома показало, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногибридах $3d$ -металлов определяется взаимодействием между ближайшими атомами водорода и металла. Это позволило выявить важную особенность изменения взаимодействия водород-металл в ряду переходных металлов – резкое возрастание энергии колебаний атомов водорода с увеличением расстояния до ближайшего атома металла. Предложено объяснение обнаруженной аномальной зависимости.

Достигнут заметный прогресс в изучении гидроксида алюминия – одного из самых перспективных материалов для водородной энергетики. Рассчитана линия равновесия $\text{Al} + (3/2)\text{H}_2 = \text{AlH}_3$ при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Эксперимент подтвердил правильность расчета и, следовательно, правильность предсказываемых этим расчетом – и важных для практических

приложений – давлений водорода, минимально необходимых для прямого синтеза гидрида при умеренных и пониженных температурах, какие бы катализаторы ни применялись.

Следует отметить также важность проведенных исследований гидрида алюминия в методическом плане. Впервые продемонстрирована возможность количественного определения теплоемкости твердого тела по измеренной плотности фононных состояний. Впервые оценены точность определения разности $C_P - C_V$ и вычислена поправка к C_P на тепловое расширение. Впервые выполнен количественный расчет $T-P$ диаграммы системы металл-водород исходя из термодинамических свойств гидрида при нормальном давлении.

Апробация работы. Результаты работы докладывались и обсуждались на 7 российских и международных научных конференциях:

1. «Crystal structure and lattice dynamics of chromium hydrides». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* IV Workshop on Investigations at the IBR-2 Pulsed Reactor, Dubna, Russia, June 15–18, 2005.
2. «Lattice dynamics of chromium hydrides». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* Gordon Research Conference on Hydrogen-Metal Systems, Colby College, Waterville, Maine, U.S.A., July 10–15, 2005.
3. «Neutron scattering studies of fcc CrH and hcp CrH». *V.E.Antonov, A.I.Beskrovnyj, V.K.Fedotov, S.S.Khasanov, M.K.Sakharov, I.L.Sashin, M.Tkacz.* IX International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sevastopol, Crimea, Ukraine, September 5-11, 2005.
4. «Фазовые превращения в системе Al-H при высоких давлениях». *М.К. Сахаров.* IX Международная конференция молодых ученых "Проблемы физики твердого тела и высоких давлений", г. Сочи, сентябрь 22–30, 2006.

5. «T-P diagram of the Al-H system: experiment corroborates calculation». *V.E. Antonov, A.I. Kolesnikov, Yu.E. Markushkin, L.I. Sagoyan, M.K. Sakharov*. X International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, Crimea, Ukraine, September 22-28, 2007.
6. «The diagram of phase transformations and phase equilibria in the Al-H system at pressures up to 90 kbar». *M.K. Sakharov, V.E. Antonov, Yu.E. Markushkin, A.I. Kolesnikov, I. Natkaniec*. Joint 21st AIRAPT and 45th EHPRG Int. Conference, Abstract No. 0135, Catania, Italy, September 17–21, 2007.
7. «Т-Р диаграмма системы Al-H при давлениях до 90 кбар», *М.К. Сахаров, В.Е. Антонов, Ю.Е. Маркушкин, А.И. Колесников, И. Натканец*. XXIII Международная конференция “Уравнения состояния вещества”, п. Эльбрус, Кабардино-Балкарская республика, Россия, март 1–6, 2008

Публикации: по результатам диссертации опубликовано 4 научные работы.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 5 глав, перечня основных результатов и выводов. Диссертация изложена на 116 страницах, содержит список литературы из 97 наименований, 57 рисунков и 1 таблицу.

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цели и основные результаты работы, описана её структура.

В первой главе дается краткий обзор теоретических и экспериментальных литературных данных по структуре, динамике решётки, магнитным свойствам и фазовым диаграммам гидридов переходных и простых металлов, описывается состояние и проблемы исследований гидридов хрома и алюминия. Обзор завершается постановкой задачи исследования.

Вторая глава посвящена описанию методики и техники проведения исследований.

Третья глава посвящена исследованию кристаллической и магнитной структуры и динамики решётки ГЦК (γ) и ГПУ (ϵ) гидридов хрома.

В четвертой главе представлены результаты нейтронной спектроскопии α модификаций AlH_3 и AlD_3 .

Пятая глава посвящена исследованию термодинамических свойств $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$.

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Диссертационная работа выполнена в рамках исследований, проводимых в ИФТТ РАН по теме “Фазовые переходы под давлением” при финансовой поддержке Программы Президиума РАН “Физика и механика сильно сжатого вещества и проблемы внутреннего строения Земли и планет”, проекта РФФИ 05-02-17733 и проекта INTAS 05-1000005-7665.

Автор выражает искреннюю благодарность за плодотворные консультации, мудрые советы и помощь, оказанную в процессе выполнения работы Хасанову Салавату Салимьяновичу, Антонову Владимиру Евгеньевичу, а также Федотову Владимиру Константиновичу.

ГЛАВА I. Литературный обзор.

1.1 Кристаллические и магнитные структуры, динамика решетки и фазовые диаграммы гидридов переходных $3d$ -металлов.

Переходными металлами являются химические элементы побочных подгрупп I — VIII групп Периодической системы элементов Д.И. Менделеева. Переходные металлы выделяют на основании незавершённости внутренних электронных оболочек их атомов или ионов. Термин «переходные» связан с тем, что в периодах эти элементы располагаются между s - и p -элементами. Переходные металлы, в свою очередь, подразделяют на d -элементы, у которых происходит заполнение $3d$ -, $4d$ -, $5d$ - и $6d$ -подоболочек, и f -элементы, у которых заполняется $4f$ - (лантаноиды) либо $5f$ -подоболочка (актиноиды). Цинк, кадмий и ртуть, обычно причисляемые к переходным металлам, строго говоря, таковыми не являются, поскольку их катионы имеют завершённый d -подуровень.

Незавершённость внутренних электронных оболочек предопределяет наличие у переходных металлов ряда специфических свойств: способность к образованию координационных (комплексных) соединений, ферромагнетизм некоторых металлов, парамагнетизм многих соединений и т.д.

Определённую общность имеет группа элементов, состоящая из $3d$ -металлов, обладающих магнитным порядком ($3d$: Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Эти металлы имеют ОЦК, ГЦК и ГПУ решётки Бравэ и образуют гидриды при большом давлении водорода. Показано [1], что образуемые гидриды имеют плотноупакованные подрешётки металлов с ГЦК (γ), ГПУ (ϵ) и двойной ГПУ (ϵ') структурами, в которых атомы водорода занимают октаэдрические междоузлия. Эти гидриды являются металлами и существуют в широком интервале концентраций. Их можно рассматривать как твёрдые растворы, в которых водород распределён по междоузлиям неупорядоченно или имеет

сверхструктурное упорядочение. По правилу фаз на фазовых диаграммах T – P бинарных систем Me–H могут быть только однофазные области, но состав каждой фазы в определённых пределах может варьироваться с T и P . T – P диаграммы систем Cr–H, Mn–H, Fe–H, Co–H, Ni–H показаны на рис. 1.1 [1].

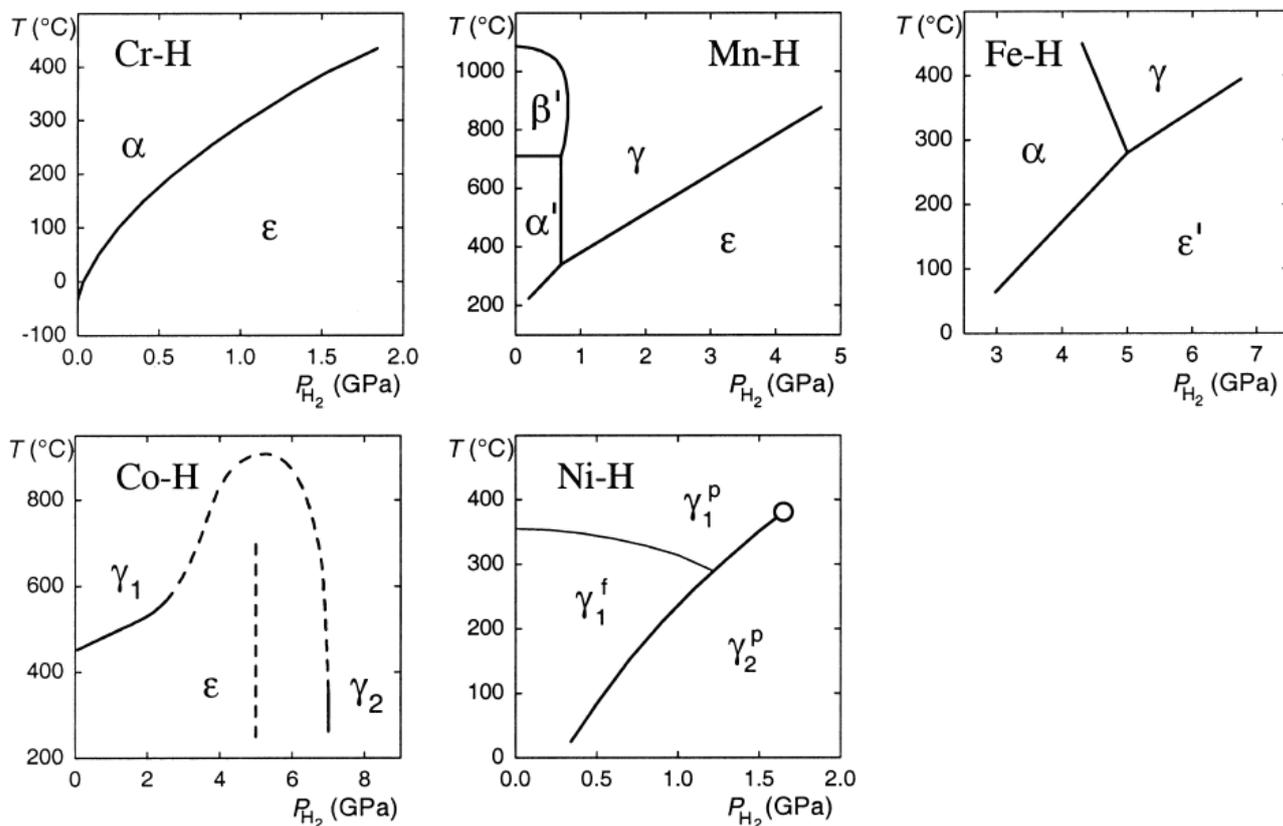


Рис. 1.1. T – P диаграммы систем Cr–H, Mn–H, Fe–H, Co–H, Ni–H. Металлические подрешётки этих фаз: α =ОЦК, α' = α -Mn, β' = β -Mn, γ =ГЦК, ϵ =ГПУ, ϵ' =ДГПУ. Нижние индексы '0', '1' и '2' обозначают изоморфные фазы в порядке возрастания содержания водорода. Верхние индексы 'f' и 'p' обозначают ферро- и парамагнитные фазы, соответственно. Пунктирная часть границы $\epsilon \rightarrow \gamma$ на диаграмме Co–H предполагаемая. Вертикальная пунктирная линия на этой диаграмме – это схематическое обозначение линии закрытических аномалий перехода между метастабильной γ_1 и γ_2 фазами. [1].

Сплошными линиями показаны переходы, сопровождающиеся уменьшением содержания водорода в образце, т.к. эти линии лежат намного ближе к границам фазового равновесия, чем линии образования гидридов [1].

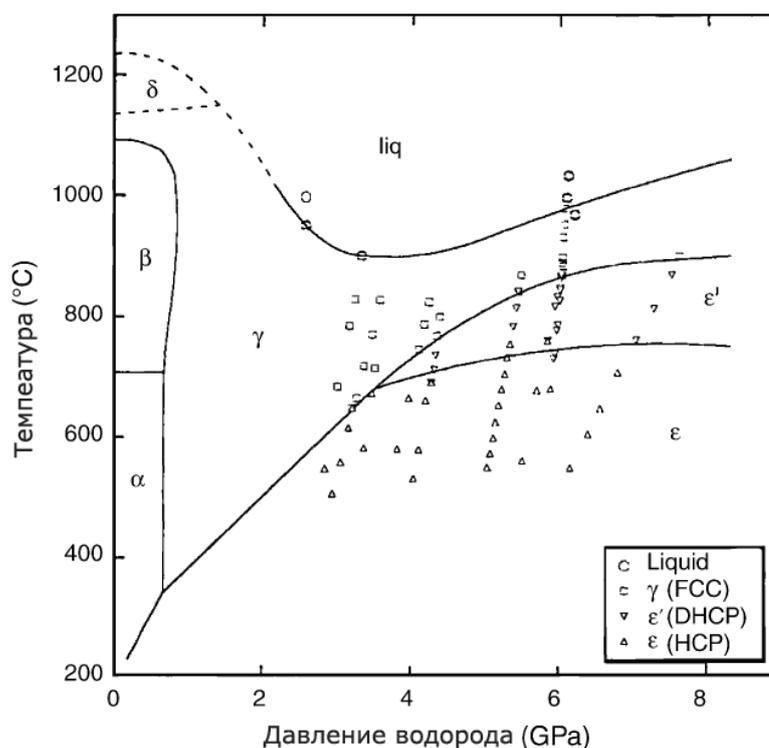


Рис. 1.2. P_H - T диаграмма системы Mn-H [5].

Mn-H: P_H - T диаграмма системы Mn-H представлена на рис.1.1 и 1.2. При атмосферном давлении существует четыре аллотропные модификации марганца: α -Mn, β -Mn со сложной кубической структурой, ГЦК γ -Mn и ОЦК δ -Mn. При высоком давлении водорода марганец образует ϵ гидриды, [6] с атомным отношением H к металлу x находящимся в диапазоне 0.65-0.96 [7], γ гидриды с $0 < x < 0.5$ [8], а также твёрдые растворы водорода в α -Mn и β -Mn с $x \leq 0.1$ [9].

В ϵ гидридах марганца с $x \geq 0.83$ атомы водорода беспорядочно распределены по октаэдрическим междуузлиям ГПУ подрешётки металла (дефектная структура типа NiAs) [10]. При $x=0.65$ водород образует сверхструктуру, вероятно, типа анти-CdI₂. Гидриды являются антиферромагнетиками с температурой Нееля $T_N \approx 360$ К и имеют слоистую структуру с коллинеарными спинами, образуемую ферромагнитными плоскостями (110)_{hex}, объединёнными в антиферромагнитную структуру [1]. В работе [11] отмечается существование ДГПУ (ϵ') фазы.

γ гидрид $\text{MnH}_{0.41}$ имеет ГЦК металлическую решётку с $a_0=3.776 \text{ \AA}$ при 300 К, в которой водород хаотически распределён по октаэдрическим междоузлиям [12]. Гидрид является антиферромагнетиком с $T_N \gg 300 \text{ К}$ и слоистой коллинеарной структурой, образуемой ферромагнитными плоскостями (001), упакованными в антиферромагнитном порядке [12]. Он имеет тетрагональную магнитную решётку Бравэ с $a = a_0/\sqrt{2}$ и $c = a_0$ [1].

В $\alpha\text{-MnH}_{0.073}$ водород хаотически распределён по междоузельным позициям $12e$ внутри искажённого октаэдра из атомов марганца [13]. Позиции $12e$ образуют гантели длиной 0.68 \AA , расположенные в центрах рёбер и граней кубической элементарной ячейки $\alpha\text{-Mn}$. Из-за малого расстояния между позициями в гантели эти позиции не могут быть заняты водородом одновременно вследствие «эффекта блокировки» [14], требующего, чтобы расстояние между атомами водорода в металле было не меньше 2 \AA . В элементарной ячейке $\alpha\text{-Mn}$ 58 атомов марганца и занятость половины $12e$ позиций соответствует атомному отношению $\text{H/Mn } x=6/58 \approx 0.103$. Поэтому в исследуемом образце твёрдого раствора $\alpha\text{-MnH}_{0.073}$ водородом было заполнено около 70% доступных позиций [1].

Малое расстояние 0.68 \AA между позициями в гантели приводит также к эффекту гигантского туннелирования атомов водорода, который отчётливо наблюдается на спектрах НРН $\alpha\text{-MnH}_{0.073}$ даже при таких высоких температурах как 100 К [1], [13], [15].

Fe-H: $P_{\text{H}}-T$ диаграмма системы Fe-H показана на рис.1.3. Растворимость водорода в $\alpha\text{-Fe}$ мала. Железо образует ДГПУ ε' гидрид с $x \approx 1$ [16], [17], ГЦК γ гидрид неизвестного состава [18], а также метастабильную промежуточную ГПУ ε фазу [18] с $x \approx 0.4$ [19].

ε' гидрид железа является ферромагнетиком с температурой Кюри намного превосходящей 300 К [20]. Fe Мёсбауровская спектроскопия выявила большую концентрацию дефектов упаковки в ДГПУ металлической подрешётке [21]. В исследованиях по дифракции нейтронов дефекты упаковки проявляются в

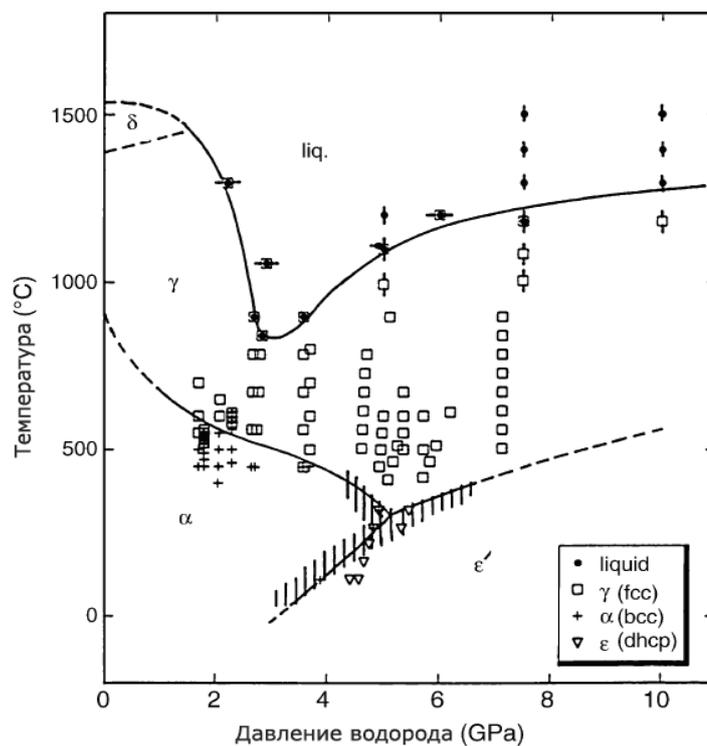


Рис. 1.3. P - T диаграмма системы Fe-H [5]. Заштрихованной областью показаны данные из работы [1].

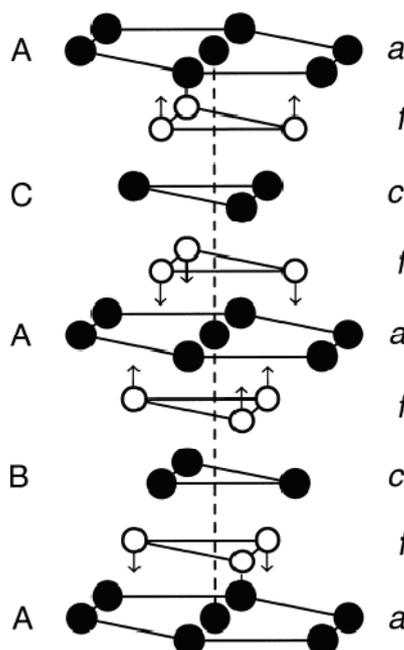


Рис. 1.4. Кристаллическая структура ϵ' -FeH. Буками a , c , и f обозначены слои с эквивалентными позициями в пространственной группе $P6_3/mmc$. Закрашенными круглыми значками показаны обычные позиции атомов Fe, незакрашенными круглыми значками – атомов H. Стрелками показаны направления смещений атомов H из центров октаэдрических междоузлий. Буквами А, В и С показаны стандартные обозначения для плотноупакованных слоёв в ДГПУ структуре [1].

частичной (0.065) заселённости атомами Fe и H позиций $2d$ ($1/3, 2/3, 3/4$) и $4f$ ($1/3, 2/3, 1/8$), соответственно [19]. На схематическом рисунке кристаллической структуры ϵ' -FeH (рис.1.4) показаны смещения водородных слоёв. Наиболее вероятно, что эти смещения порядка $\delta Z = 0.007c \approx 0.03 \text{ \AA}$ вызваны физическими причинами [19], т.к. они увеличивают расстояние между атомами водорода в одинаково упакованных октаэдрических слоях, это наименьшее расстояние между атомами водорода в гидриде. Это тот самый эффект, который можно ожидать вследствие сильного дальнедействующего отталкивающего взаимодействия между атомами водорода, которое является одним из основных факторов, управляющих образованием гидридов переходных металлов [1], [14].

Гидрид ϵ -FeH_{0.42} является парамагнетиком вплоть до 4.2 К [19], [21]. Водород хаотически распределён по октаэдрическим междоузлиям в ГПУ подрешётке металла [1], [19].

Co-H: При температурах 250-350°C равновесная растворимость водорода в низкотемпературной ГПУ (ϵ) модификации кобальта монотонно увеличивается с давлением и достигает $x \approx 0.6$ при 7 ГПа [22]. При более высоких давлениях образуется гидрид с $x \approx 1$ на базе высокотемпературной ГЦК (γ) модификации кобальта [22]. Исследования по дифракции нейтронов при нормальном давлении и 120 К показали [23], что атомы водорода в ϵ растворах с $x \leq 0.26$ хаотически распределены по октаэдрическим междоузлиям. В растворах с $x \geq 0.34$ атомы водорода образуют слоистые сверхструктуры, занимая каждый третий октаэдрический базовый слой при $x = 0.34$ и каждый второй слой при $x \geq 0.38$. В упорядоченных структурах слои металла, разделённые атомами водорода, раздвинуты, тогда как слои, практически не содержащие водорода между собой, сдвинуты. Кобальт и его гидриды являются ферромагнетиками. Магнитные моменты в ϵ гидридах направлены вдоль оси c и уменьшаются с увеличением концентрации водорода примерно на 0.36 магнетона Бора на атом водорода [1], [24].

Ni-H: Гидрид никеля образуется посредством изоморфного $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ перехода и может быть получен электролитическим методом или при высоком давлении водорода [25]. При комнатной температуре переход $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ сопровождается резким увеличением растворимости водорода от $x=0.01$ до $x \approx 1$ [22]. Составы, при которых фазы γ_1 и γ_2 сосуществуют, приближаются друг к другу с увеличением температуры, и линия равновесия $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2$ заканчивается критической точкой [26], как показано на рис.1.1. Температура Кюри ферромагнитных γ_1 растворов уменьшается с увеличением давления водорода из-за роста равновесной растворимости водорода [26]. Фаза γ_2 является парамагнетиком вплоть до 4.2 К [1], [27].

Cr-H: Растворимость водорода в ОЦК (α) хrome мала. Гидрид хрома с ГПУ (ϵ) решёткой металла может быть получен электрохимией [28] и при высоком давлении водорода. γ гидрид был получен электрохимией [28] и прямым синтезом из элементов при высоких давлениях и температурах [29]. Гидриды хрома, полученные электрохимическим методом, достаточно стабильны при комнатной температуре и не теряют значительно водород в течение нескольких часов [30].

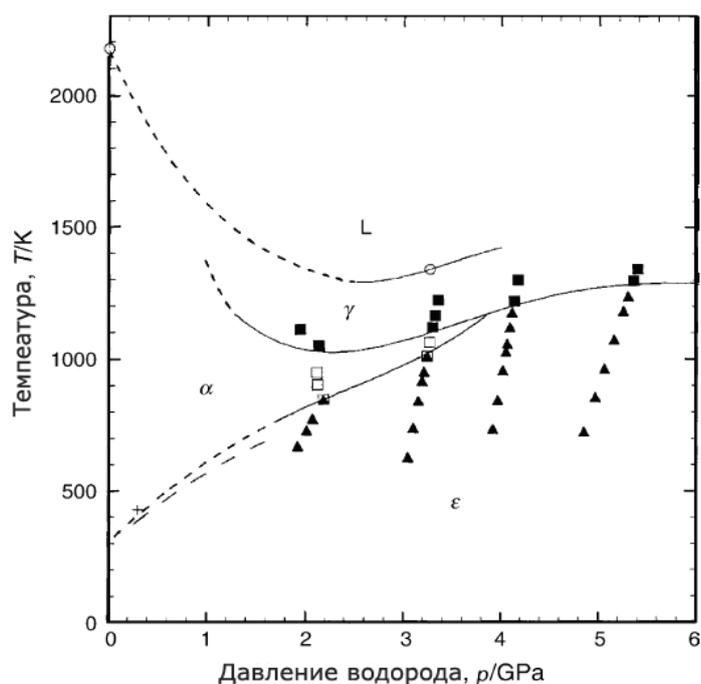


Рис. 1.5. P_H - T диаграмма системы Cr-H [5].

Состав γ -CrH и ε -CrH всегда близок к CrH. P_H - T диаграмма системы Cr-H показана на рис.1.1 и 1.5.

Исследования дифракции нейтронов на ε -CrH при комнатной температуре показали, что атомы водорода занимают октаэдрические междуузлия в ГПУ подрешётке металла (структура типа NiAs) и что гидрид не обладает магнитным порядком [31]. γ -CrH никогда с помощью рассеяния нейтронов не исследовался. Эксперименты по ЯМР и магнитной восприимчивости не выявили никаких признаков магнитного упорядочения в электролитически приготовленных γ -CrH и ε -CrH при температурах выше 3 К [28].

Магнитные свойства гидридов хрома представляют особый интерес, так как хром – самый крайний слева элемент в ряду магнитоупорядоченных $3d$ -металлов в периодической таблице.

Зависимости спонтанной намагниченности σ_0 при $T=0$ К (для ферромагнетиков) и температура Нееля T_N (для антиферромагнетиков) от концентрации для ГЦК (γ) сплавов $3d$ -металлов, являющихся ближайшими соседями в периодической таблице, хорошо описывается моделью жёсткой d -зоны и могут быть представлены как однозначные функции среднего числа N^e внешних ($3d+4s$) электронов на атом в сплаве (так называемые, кривые Полинга-Слэтера). Эти зависимости показаны тонкими сплошными линиями на рис.1.6. В работах по γ гидридам на основе ГЦК сплавов Ni и Fe [2] показано, что магнитные свойства изменяются с увеличением концентрации водорода так, как если бы водород был донором дробного числа электронов $\eta \approx 0.5$ на атом водорода в неизменную d -зону металла. Это приближение, называемое для краткости моделью жёсткой d -зоны, является прямым следствием существующих первопринципных расчетов зонной структуры, и их применимость к сплавам с различным типом зонной структуры детально обсуждалась в [2]. Если свойства сплава подчиняются модели жёсткой d -зоны, то свойства γ гидридов как функции эффективной концентрации электронов $N^e(x) = N^e(0) + \eta x$ описываются красными кривыми на рис. 1.6.

Вследствие относительно узких интервалов взаимной растворимости гексагональных фаз $3d$ -металлов зависимости их магнитных свойств от

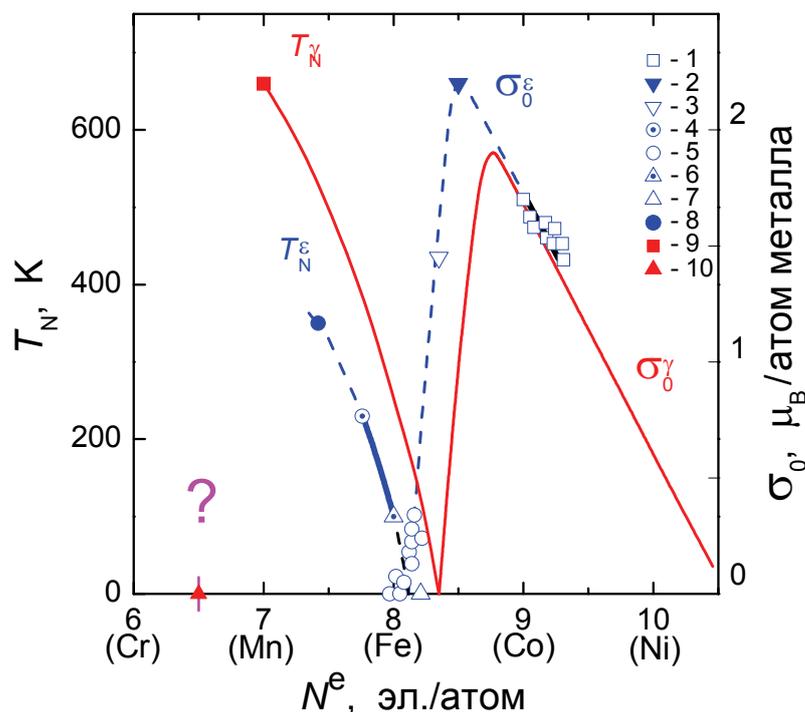


Рис. 1.6. Кривые Полинга-Слэтера для ГЦК (γ) сплавов (эксперимент — тонкие сплошные линии) и ГПУ (ϵ) сплавов (эксперимент — два толстых сплошных отрезка; экстраполяция — пунктирные линии) $3d$ -металлов, являющихся ближайшими соседями в таблице Менделеева. σ_0 — спонтанная намагниченность при $T = 0$ К для ферромагнитных сплавов; T_N — температура Нееля антиферромагнитных сплавов. Символы для гидридов обозначают экспериментальные данные, представленные как функции эффективной концентрации электронов, $N^e(x) = N^e(0) + \eta x$, где x — отношение числа атомов Н к числу атомов металла и $\eta = 0.5$ электронов на атом Н. (1) σ_0 — твёрдые растворы ϵ - CoH_x ; (2) σ_0 — ϵ '- FeH с двойной ГПУ решёткой металла; (3) σ_0 — $\text{Fe}_{0.947}\text{Cr}_{0.053}\text{H}_{0.92}$ с металлической подрешёткой типа $9R$; (4) T_N для ϵ - $\text{Fe}_{0.776}\text{Mn}_{0.224}$; (5) σ_0 для твёрдых растворов ϵ - $\text{Fe}_{0.776}\text{Mn}_{0.224}\text{H}_x$; (6) T_N для ϵ - Fe ; (7) σ_0 для ϵ - $\text{FeH}_{0.42}$ (ссылки на оригинальные экспериментальные работы даны в [32]); (8) T_N для γ - $\text{MnD}_{0.83}$ [10]; (9) T_N для γ - Mn [33]; (10) T_N для ϵ - CrH и γ - CrH из работы [28]).

концентрации (два жирных сплошных синих отрезка на рис.1.6) известны в значительно меньшей степени, чем для ГЦК сплавов. Однако, если имеющиеся экспериментальные точки для гексагональных гидридов добавить на график как функции $N^e(x)$ с $\eta=0.5$ электронов на атом водорода, то свойства и гексагональных металлов, и гексагональных гидридов могут быть описаны едиными кривыми (пунктирные синие линии на рис.1.6). Они схожи с

зависимостями для γ -сплавов и, по-видимому, представляют кривые Полинга-Слэтера (гипотетические) для гексагональных сплавов [32].

Как видно из рис.1.6, температура Нееля гексагональных сплавов монотонно увеличивается от 0 К при $N^e \approx 8.1$ электрона на атом металла до 350 К при $N^e \approx 7.4$ электрона на атом металла (точка для ϵ - $MnD_{0.83}$) и температура Нееля для ГЦК сплавов увеличивается от 0 К при $N^e \approx 8.3$ электрона на атом металла до 660 К при $N^e \approx 7$ электронов на атом металла (точка для γ - Mn). Оба гидроксида ϵ -CrH и γ -CrH имеют $N^e \approx 6.5$ электронов на атом металла. Если верить данным ЯМР для гидридов хрома, полученным в работе [28], то кривые Полинга-Слэтера в районе эффективных электронных концентраций 6.5-7.0 электрон/атом металла должны быть проведены, как показано на рис. 1.6. Но самым прямым методом определения магнитной структуры вещества является нейтронная дифракция, которая была сделана для ϵ -CrH лишь при комнатной температуре, а для γ -CrH таких экспериментов не проводилось вовсе. Только после этого можно будет с уверенностью сказать, как ведут себя магнитные свойства ГЦК и ГПУ сплавов в области эффективных электронных концентраций 6.5-7.0 электрон/атом металла и поставить точку в данном вопросе.

Это обстоятельство послужило мотивом постановки первой задачи данной диссертационной работы: определение кристаллической и магнитной структуры гидридов γ -CrH и ϵ -CrH методом нейтронной дифракции.

Далее в этом разделе речь пойдёт о динамике решётки гидридов переходных $3d$ -металлов.

На рис.1.7 приведены спектры неупругого рассеяния нейтронов (НРН) в диапазоне оптических колебаний водорода для поликристаллических гидридов металлов VI-VIII групп с максимальной концентрацией водорода, полученной на данный момент. Первая однофононная зона оптических колебаний водорода у этих гидридов состоит из сильного пика с широким плечом в сторону

больших энергий. Основываясь на результатах для гидрида палладия, пик обычно приписывают к почти бездисперсионным поперечным оптическим модам, а плечо, как полагают, происходит от продольных оптических мод, которые имеют сильную дисперсию вследствие дальнедействующего отталкивающего Н-Н взаимодействия. Вторая и, если наблюдается, третья оптические зоны Н имеют более гладкое распределение интенсивности и находятся на энергиях, которые примерно кратны энергии основной (фундаментальной) зоны [34].

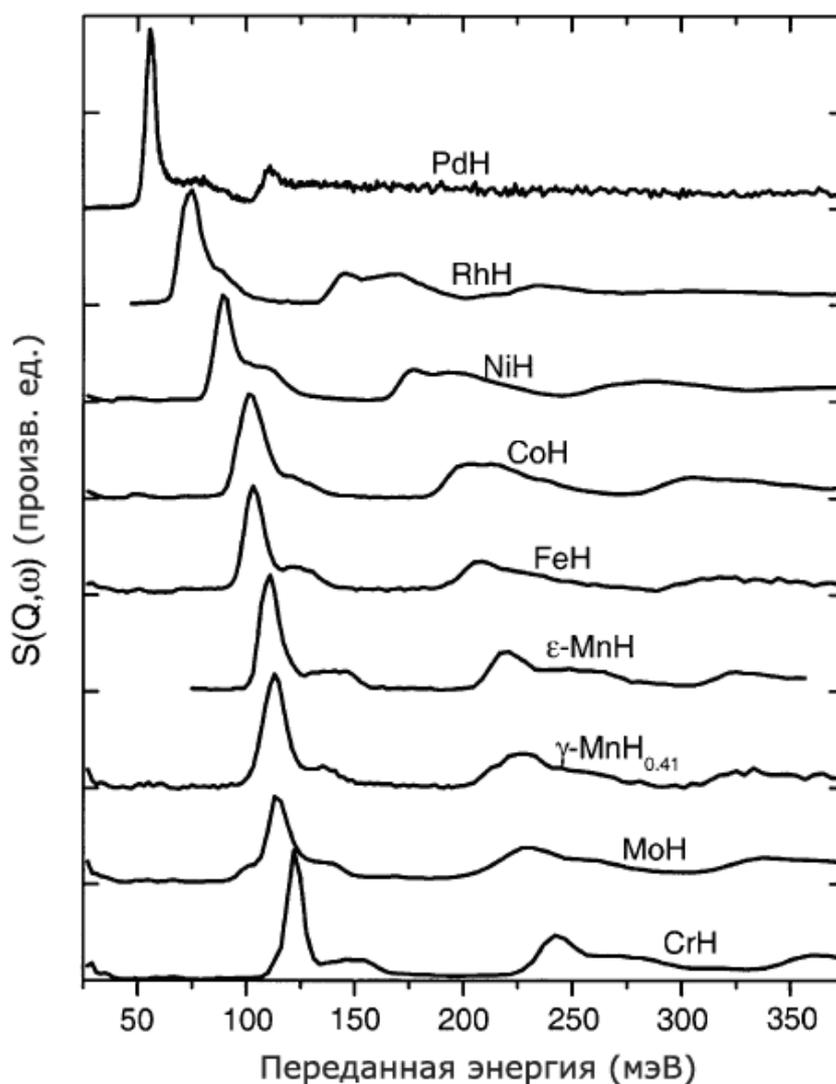


Рис. 1.7. Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ как функция переданной неупруго рассеянными нейтронами энергии $\hbar\omega$ для моногидридов $3d$ -металлов: ϵ -CrH, γ -MnH_{0.41}, ϵ -MnH_{0.86}, ϵ' -FeH, ϵ -CoH, γ -NiH и $4d$ -металлов: ϵ -MoH, γ -RhH и γ -PdH. Спектр γ -PdH был измерен при 25 K на спектрометре TFXA в ISIS, другие спектры – при 2-15 K на спектрометре IN1 BeF в ИЛЛ. Кривые сдвинуты вдоль оси y . [34]

Как видно из рис.1.7, энергия $\hbar\omega_0$ главного оптического Н пика достаточно сильно и монотонно растёт с уменьшением атомного номера металла-растворителя. На рис.1.8 показана эта энергия как функция расстояния водород-металл R , которое также монотонно увеличивается с уменьшением атомного номера, как у $3d$ -, так и у $4d$ -металлов, но существенно по-разному [34]. Довольно давно было замечено [35], что у ГЦК дигидридов различных металлов (переходных, редкоземельных и щелочноземельных), в которых водород занимает тетраэдрические междуузлия, значения $\hbar\omega_0(R)$ описываются единой общей зависимостью $\hbar\omega_0(R) \propto A \cdot R^{-3/2}$ (пунктир на рис. 1.8) – так называемой "кривой Росса". Удовлетворительного объяснения наличию этой зависимости пока не найдено. С уверенностью можно сказать лишь, что само по себе увеличение R должно уменьшать силу межатомного взаимодействия и, следовательно, уменьшать $\hbar\omega_0$.

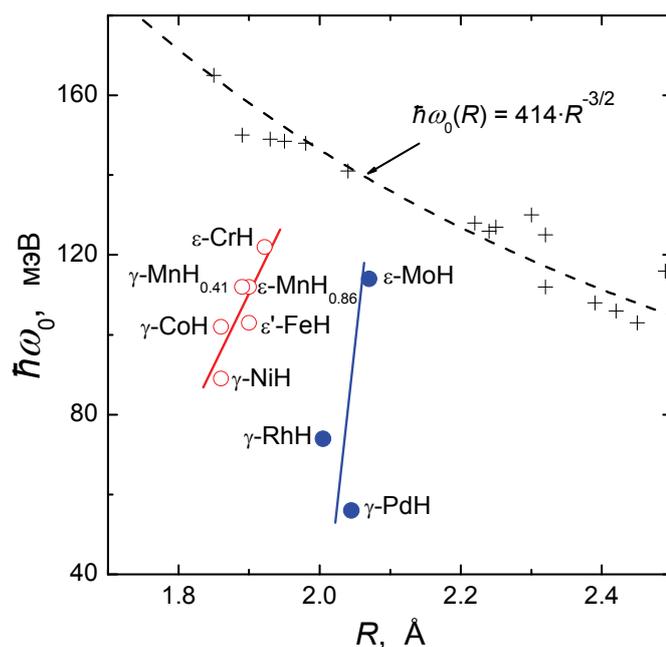


Рис. 1.8. Энергия главного оптического водородного пика $\hbar\omega_0$ как функция наименьшего расстояния водород-металл R для различных дигидридов со структурой типа флюорита (крестики) [35] и для моногидридов $3d$ -металлов (красные кружочки) и $4d$ -металлов (синие кружочки) (см. [3] для ссылок и обсуждения; точка для γ -CoH из самой поздней работы [36]). Пунктирной линией показана подгонка данных для дигидридов методом наименьших квадратов [34].

Противоположное поведение значений $\hbar\omega_0(R)$ у моногидридов с увеличением R и, соответственно, с уменьшением атомного номера металла

указывает на значительное усиление взаимодействия водород-металл в ряду $3d$ -металлов $Ni \rightarrow Co \rightarrow Fe \rightarrow Mn \rightarrow Cr$, а также $4d$ -металлов $Pd \rightarrow Rh \rightarrow Mo$. Попытаться разделить эффекты, обусловленные изменением R и изменением типа атомов металла, можно с помощью сравнения НРН спектров двух гидридов хрома, ГЦК и ГПУ, с одинаковым химическим составом и близкими значениями R , но сильно различающимся расположением атомов во второй и более отдалённых координационных сферах. Поэтому второй задачей данной диссертационной работы явилось исследование динамики решетки обоих гидридов хрома методом неупругого рассеяния нейтронов.

1.2 Состояние и проблемы исследований гидридов алюминия

Растворимость водорода в алюминии очень мала (концентрация ~ 0.001) [37], [38], но он образует гидриды стехиометрического состава AlH_3 .

Было обнаружено, что AlH_3 , в зависимости от процедуры получения, может кристаллизоваться в одной из, как минимум, шести структур α , α' , β , γ , δ и ϵ [39]. Две последние модификации до настоящего момента не были воспроизводимо синтезированы, поэтому полагают [39], что они были получены благодаря примесям.

α - AlH_3 является самой стабильной фазой. В соответствии с малой величиной энтальпии дегидрирования 7.6 кДж/моль H_2 [40] равновесное давление при комнатной температуре составляет более 10^4 бар. С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии было обнаружено, что β - AlH_3 и γ - AlH_3 менее стабильны при нормальных условиях, чем α - AlH_3 [41], [42], [43]. Тем не менее, α - AlH_3 кинетически устойчив и может храниться несколько лет [44].

По своим электрическим свойствам все полиморфы AlH_3 являются диэлектриками с ковалентными связями.

12-слойная тригональная кристаллическая структура α -AlH₃ (пространственная группа $R\bar{3}c$ №167, $a=4.44994(5)$ Å, $c=11.8200(2)$ Å, $V=202.701(4)$ Å³ [45]) состоит из эквидистантно расположенных, чередующихся плоскостей атомов Al и H, перпендикулярных оси c (рис. 1.9) [46]. Колонки атомов Al и спирали атомов H параллельны оси c и образуют трёхмерную сетку связей Al-H-Al ($\angle\text{Al-H-Al}=142.0(7)^\circ$, $d_{\text{Al-H}}=1.712(3)$ Å [47]). Любой атом водорода в тригидриде алюминия имеет только двух ближайших соседних атомов Al и не занимает какую-либо из симметричных межатомных

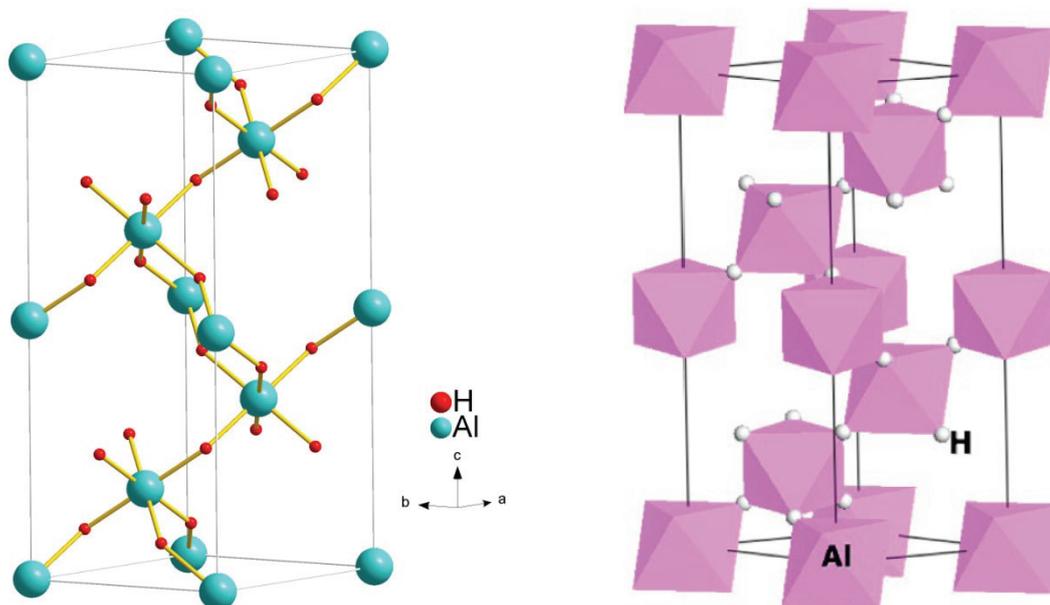


Рис. 1.9. Структура α -AlH₃. На правом рисунке показано, как связаны октаэдры AlH₆.

позиций в подрешётке металла, как это обычно бывает в большинстве остальных гидридов. Кристаллическую структуру α -AlH₃ можно представить как образованную октаэдрами AlH₆, соприкасающимися друг с другом вершинами, что выражается в образовании нормальных мостиковых связей Al-H-Al. Такие связи являются следствием нехватки электронов в элементах третьей группы, которые в случае ковалентных соединений могут самостабилизироваться образованием двухэлектронных мостиковых связей трёх центров ($\text{H}\cdot\cdot\text{Al}\cdot\cdot\text{H}\cdot\cdot\text{Al}\cdot\cdot\text{H}\cdot$) [47].

β -AlH₃ имеет структуру типа FeF₃, пространственная группа $Fd\bar{3}m$ с параметром ячейки $a = 9.0037(1) \text{ \AA}$ [48]. Кристаллическая структура состоит из соединённых вершинами октаэдров AlH₆. В структуре β -AlD₃ расстояния Al-D равны $1.712(1) \text{ \AA}$. Упаковка октаэдров в β -AlH₃ (рис. 1.10) несколько отличается от упаковок в α -AlH₃ и γ -AlH₃. В структуре имеются каналы диаметром около 3.9 \AA [48]. β -AlH₃ имеет меньшую плотность, чем α и γ модификации, она составляет 0.71 г/см^3 .

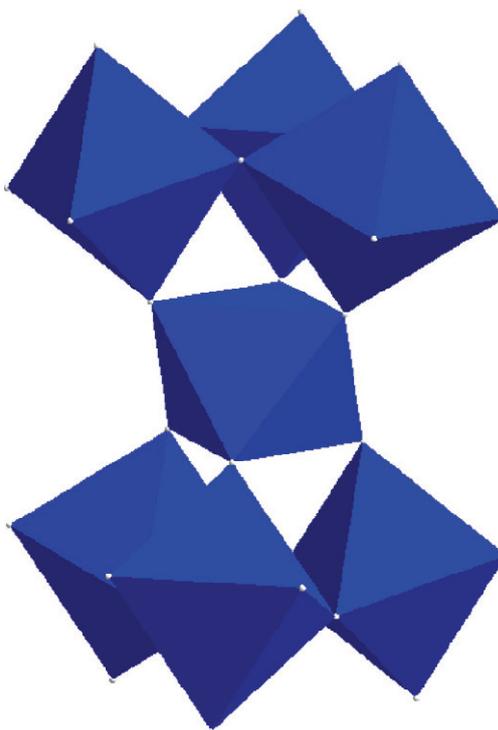


Рис. 1.10. Атомное упорядочение в β -AlH₃, показывающее как связаны октаэдры AlH₆.

γ -AlH₃ имеет структуру с орторомбической элементарной ячейкой (пространственная группа $Pnmm$ №58) с параметрами $a = 5.3806(1) \text{ \AA}$, $b = 7.3555(2) \text{ \AA}$, $c = 5.77509(5) \text{ \AA}$, $V = 228.561(7) \text{ \AA}^3$ [47], [49]. Она более рыхлая, чем структура α -AlH₃ (плотность α -AlH₃ 1.48 г/см^3 , а плотность γ -AlH₃ 1.31 г/см^3). В γ -AlH₃ атомы водорода образуют октаэдры вокруг Al. Al1 связан с двумя атомами H2 и четырьмя атомами H4, тогда как Al2 окружён H1, H2, двумя H3 и двумя H4 (рис. 1.11).

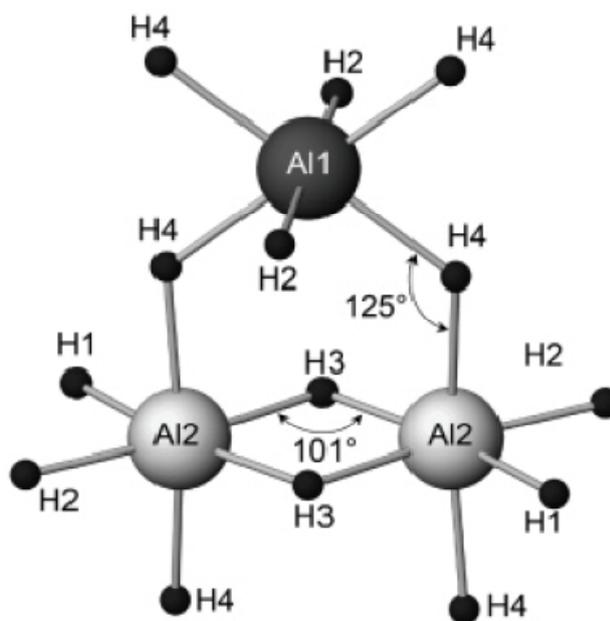


Рис. 1.11. Два типа октаэдров AlH_6 $\text{Al1H}_2\text{H}_4$ и $\text{Al2H1H2H3}_2\text{H4}_2$ и их связь в кристаллической структуре $\gamma\text{-AlH}_3$. Показаны двойная мостиковая Al2-2H3-Al2 и разорванные мостиковые Al1-H4-Al1 связи. У Al1 все связи Al-H длинные (1.78-1.79 Å). У Al2 осевые связи $\text{Al-H}=1.78$ Å такой же длины как и Al1-H , а атомы H, участвующие в образовании двойной мостиковой связи H-2Al-H , образуют гораздо более короткие связи с Al (1.68-1.72 Å) [47].

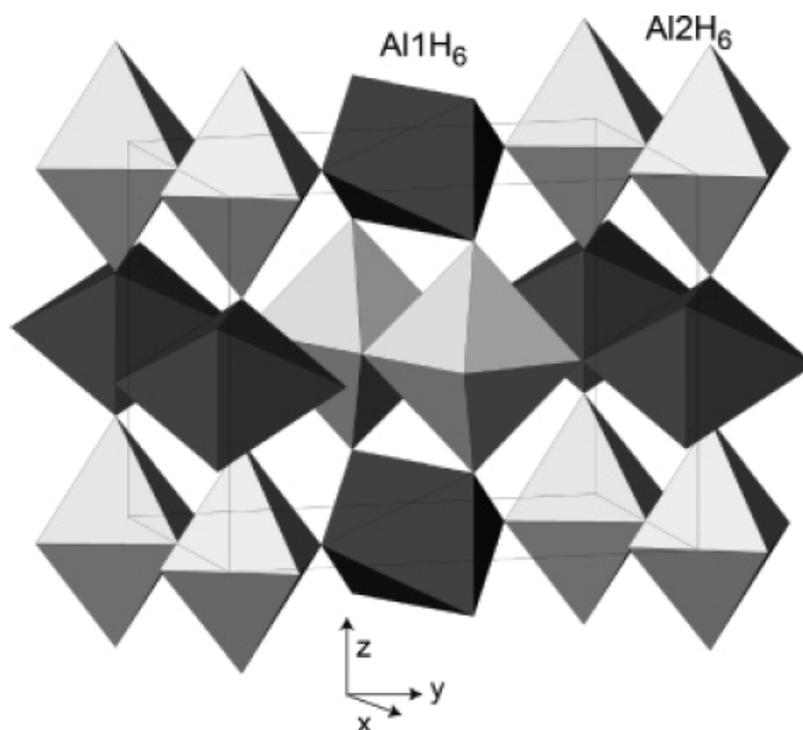


Рис. 1.12. Сеть октаэдров AlH_6 в кристаллической структуре $\gamma\text{-AlH}_3$, на которой видно как соединены два типа октаэдров AlH_6 , Al1H_6 и Al2H_6 . Октаэдры $\text{Al1H}_6\text{-Al2H}_6$ имеют общие вершины, а $\text{Al2H}_6\text{-Al2H}_6$ имеют общие грани. Это проявляется в образовании нормальных мостиковых связей H-Al-H и двойных мостиковых связей Al-2H-Al .

Длины связей Al-H в структуре γ -AlH₃ варьируются от 1.66 до 1.79 Å. Несмотря на достаточно большой разброс, они всё же близки к значению единственно доступной связи 1.712 Å в структуре α -AlH₃. Как и α -модификация, γ -AlH₃ состоит из октаэдров AlH₆, однако, они по-разному соединены друг с другом (рис.1.12). В γ -AlH₃ имеется два типа связей (рис.1.12) и октаэдры AlH₆ двух типов, имеющих общие вершины и грани. Помимо нормальной мостиковой связи (Al-H=1.65-1.80 Å, Al-Al=3.17 Å, \angle =124.9°), в γ -AlH₃ существует ещё двойная мостиковая связь между двумя атомами Al и двумя атомами H. Геометрия этой связи (Al-H=1.68 и 1.70 Å, \angle =100.7°) разрешает сближение между двумя атомами алюминия Al-Al=2.606 Å, что даже короче, чем расстояния Al-Al в металле Al (2.86 Å) [47]. Это уникальная особенность, присущая только γ -модификации AlH₃ и не встречается ни в одном гидриде, содержащем атомы алюминия.

Недавно была предсказана [50] и обнаружена [51] металлизация под высоким давлением в α -AlH₃. При давлениях выше 60 ГПа происходит переход в моноклинную фазу II (рис. 1.13) [51], точные атомные позиции в которой пока не определены. Металлическая фаза III (рис. 1.13) стабилизируется при давлениях выше 100 ГПа и имеет высокосимметричную кубическую структуру, не имеющую аналогов среди Me-H систем. Предполагаемые H-H расстояния в Al решётке с параметром $a=3.08$ Å (при 110 ГПа) являются самыми короткими (1.5 Å) среди когда-либо наблюдаемых, за исключением связи в молекуле H₂, что означает существование H-H электронной гибридизации. Здесь следует заметить, что при нормальном давлении в AlH₃ и в других гидридах легких металлов самыми короткими являются расстояния Me-H. Хотя предсказывалось, что фаза высокого давления является сверхпроводящей [52], этого не наблюдалось экспериментально в диапазоне давлений 120-164 ГПа до 4 К. Это означает, что сверхпроводящее поведение может быть более сложным, чем ожидалось [52].

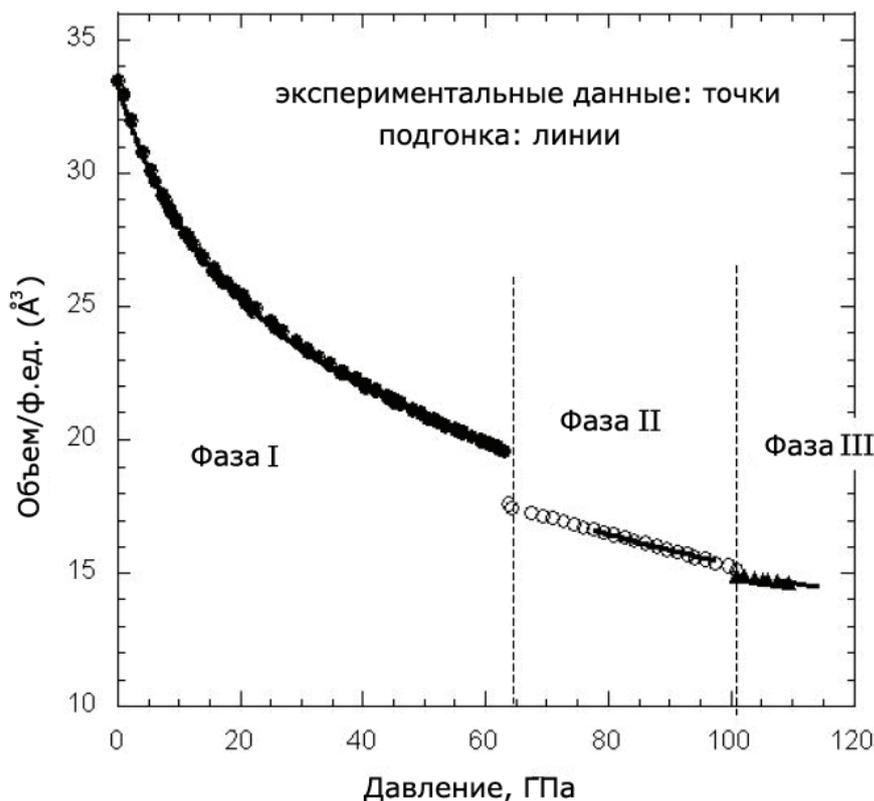


Рис. 1.13. Уравнение состояния α -AlH₃ [51].

Поведение других полиморфных модификаций при приложении давления ранее не исследовалось.

В работах [53], [43] показано, что разложение α , β и γ полиморфных модификаций AlH₃ при температурах 60-140°C контролируется зарождением и ростом фазы Al. Термическое разложение β - и γ -AlH₃ обычно происходит посредством экзотермического перехода в α -фазу при температурах выше 100°C с частичным прямым разложением при более низких температурах (<100°C). Теплота, выделяющаяся при полиморфных превращениях, составляет 1.5 кДж/моль для $\beta \rightarrow \alpha$ перехода и 2.8 кДж/моль для $\gamma \rightarrow \alpha$ перехода [43].

Колебательный спектр α -AlH₃ исследовался в работе [54] при 25 К с помощью неупругого рассеяния нейтронов с очень хорошим разрешением по энергии $\Delta E/E \leq 2\%$ на спектрометре обратной геометрии TFXA в Резерфордской лаборатории, Великобритания, см. рис. 1.14.

Чтобы лучше понять особенности спектра α -AlH₃ авторы работы [54] измерили также спектр α -AlD₃ на спектрометре обратной геометрии KDSOG-M

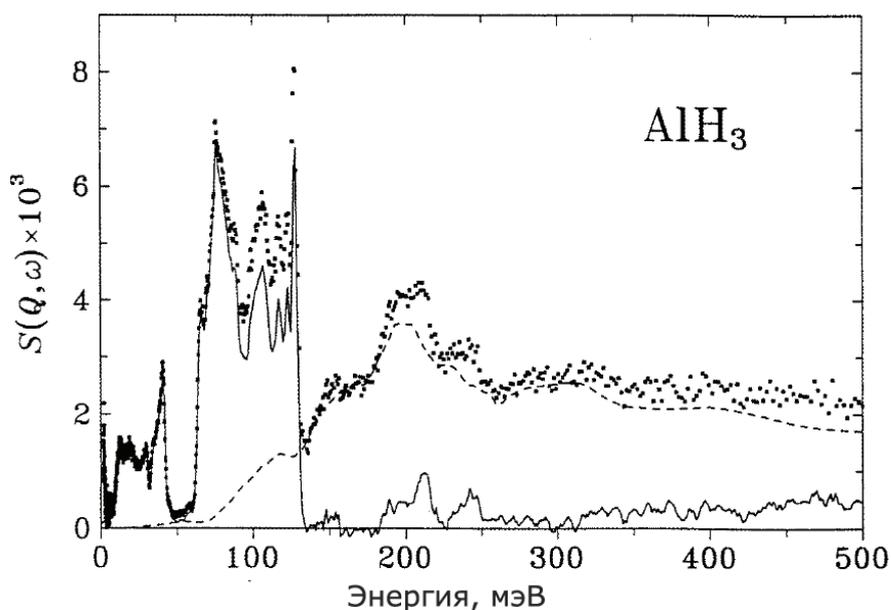


Рис. 1.14. Спектр $S(Q, \omega)$ неупругого рассеяния нейтронов α -AlH₃, измеренный на спектрометре TFXA при $T = 25$ К (точки). Пунктирная линия – вклад многофононного рассеяния, рассчитанный в изотропном гармоническом приближении. Тонкая сплошная линия – спектр однофононного рассеяния, полученный вычитанием многофононного вклада из экспериментального НРН спектра [54].

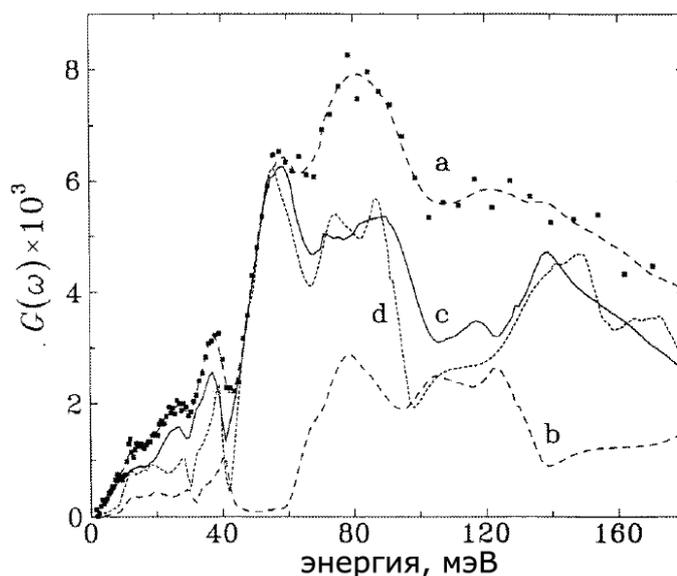


Рис. 1.15. Обобщённая плотность колебательных состояний (ОПКС) для α -AlD₃: (а) экспериментальный спектр $G_{\text{exp}}(\omega)$, полученный при 80 К; (б) экспериментальный спектр α -AlH₃, сглаженный с помощью функции разрешения спектрометра KDSOG-M, $G(\omega) = n_1 \cdot G_{\text{AlH}_3}(\omega)$; (с) разность между кривыми (а) и (б), рассматриваемая как ОПКС чистого AlD₃ в гармоническом приближении, $G(\omega) = n_2 \cdot G_{\text{AlH}_3}(\omega/\sqrt{2})$ при $\omega \geq 42$ меВ и $G(\omega) = n_2 \cdot G_{\text{AlH}_3}(\omega/\sqrt{33/30})$ при $\omega < 42$ меВ. Коэффициенты n_1 и n_2 взяты из уравнения $I(n_1, n_2) = \int [G_{\text{exp}}(\omega) - n_1 \cdot G_{\text{AlH}_3}(\omega) - n_2 \cdot G_{\text{AlH}_3}(\omega/\sqrt{2})]^2 d\omega$, где интеграл берётся в интервале 45-140 мэВ, а n_1 и n_2 – определяемые параметры [54].

в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ), г. Дубна, Россия (рис. 1.15).

В этой работе был надёжно определён вклад однофононного рассеяния нейтронов в рассеяние для α -AlH₃ при переданных энергиях до 150 мэВ, идентифицированы район решёточных мод 0-42 мэВ и район оптических колебаний атомов водорода 62-131 мэВ. Позднее появилась теоретическая работа [55], в которой с помощью теории функционала плотности был рассчитан спектр плотности фононных состояний для α -AlH₃. Вычисления воспроизвели экспериментальные данные в области низкочастотных решёточных колебаний при энергиях до 50 мэВ (три акустические и три оптические ветви) и широкую область оптических колебаний атомов водорода между 55 и 130 мэВ (вращательные движения и деформации изгиба связи H-Al-N у октаэдров AlH₆, соединённых друг с другом углами; всего 12 мод). Дополнительно в этой работе было предсказано существование ещё одной области оптических колебаний атомов H, состоящей из двух широких пиков с центрами около 208 и 231 мэВ (шесть мод продольных колебаний атомов H в связи Al-H) [55]. Последующая теоретическая работа [56] подтвердила результаты, полученные в [55].

На данный момент существует только теоретическая работа по исследованию динамики решётки γ модификации AlH₃ [57]. На рис. 1.16 представлен рассчитанный в [57] спектр плотности фононных состояний γ -AlH₃. Как видно из рис. 1.16 спектр плотности фононных состояний для γ -AlH₃ более сложный, чем для α -AlH₃. На нём помимо тех же пиков в трёх энергетических диапазонах присутствуют дополнительные особенности, связанные с отличием в структуре: (1) в районе 1200-1500 см⁻¹, где не было колебательных мод у α -AlH₃ появились четыре пика. Это колебательные моды атомов H₃ в плоскости Al₂-2H₃-Al₂. Они состоят как из колебаний H₃ параллельно связи, так и из колебаний изгиба связи в этой плоскости. (2) Появился новый сильный узкий пик в среднем диапазоне около частоты

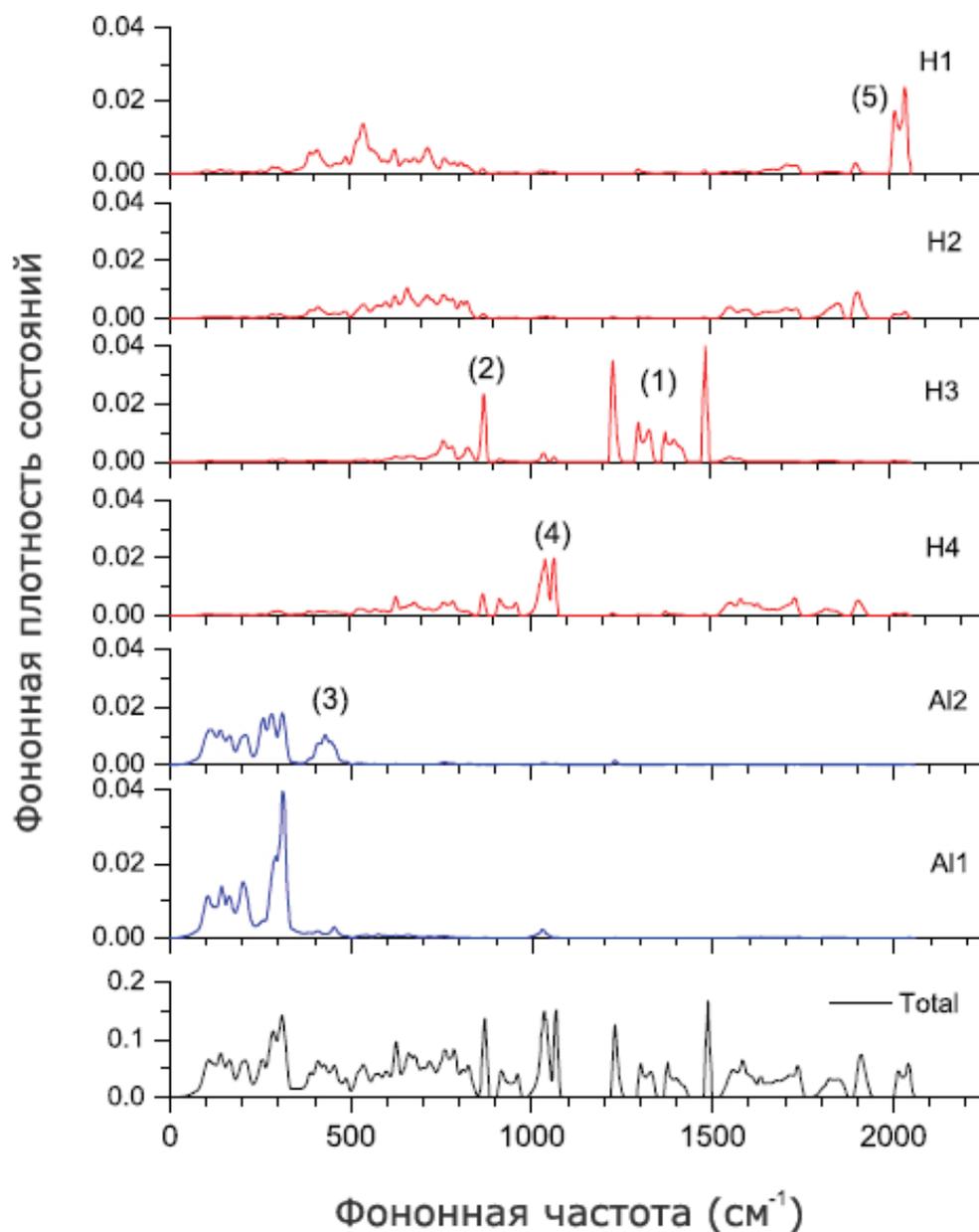


Рис. 1.16. Полная и частичные плотности фононных состояний для γ -AlH₃. Al1, Al2, H1, H2, H3 и H4 соответствуют атомам на рис. 1.10 [57].

875 cm^{-1} , соответствующий колебаниям атомов H3 в плоскости, перпендикулярной Al2-2H3-Al2. (3) В низкочастотном диапазоне появился дополнительный широкий пик ($375\text{-}475 \text{ cm}^{-1}$), в котором доминирующий вклад имеют колебания атомов Al2 в плоскости, а также колебания атомов H1 и H2. Смещения двух атомов Al2 имеют одну величину, но противоположное направление, что говорит об их парном движении. Как следствие, эти моды имеют более высокие частоты, чем остальные моды Al. (4) Два пика около

1050 см^{-1} связаны с движениями атомов Н4 вне плоскости шестигранника показанного на рис. 1.11. (5) Группа пиков возле 2012 см^{-1} связана с колебаниями атомов Н1, соединяющих два атома Al2 в противоположных направлениях. Угол Al2-Н1-Al2 равен 180° . Колебательные моды Н1 лежат в плоскости *ab* вдоль линии Al2-Н1-Al2.

Вследствие неотработанности методики получения чистых фаз полиморфных модификаций AlH_3 , за исключением $\alpha\text{-AlH}_3$, до сих пор не были синтезированы достаточно чистые образцы β , γ и остальных фаз (кроме α) AlH_3 , пригодные для исследования колебательных спектров, а кристаллические структуры β - и $\gamma\text{-AlH}_3$ были определены совсем недавно [48], [47], [49].

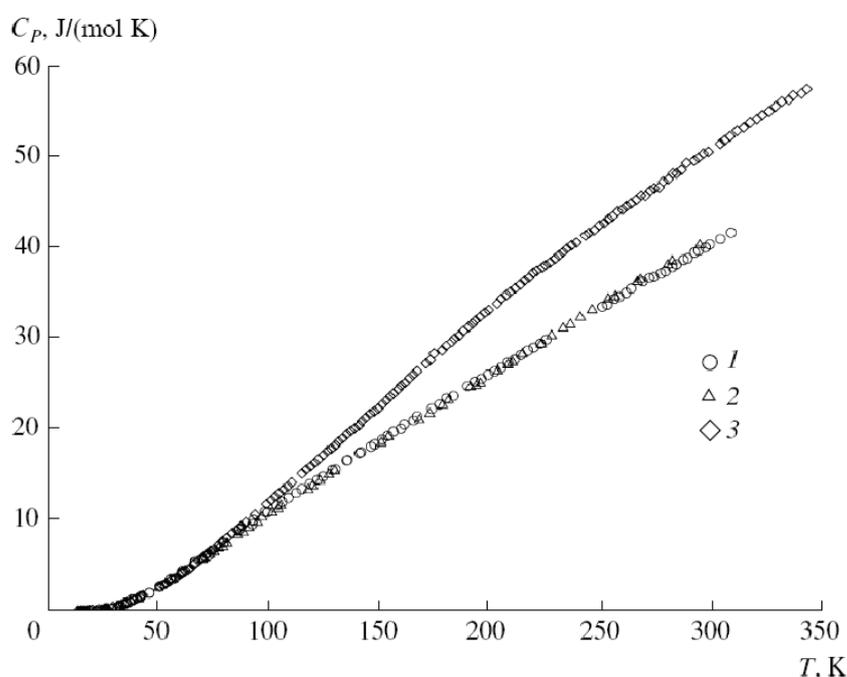


Рис. 1.17. Зависимая от температуры теплоёмкость $\alpha\text{-AlH}_3$ (1 и 2) и $\alpha\text{-AlD}_3$ (3): данные (1) из [40], (2 и 3) из [58].

Теплоёмкости $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ (рис. 1.17) были измерены [40], [58] в доступном диапазоне температур, при которых соединение стабильно, т.е. примерно от 15 до 350 К.

Первые попытки прямого синтеза AlH_3 при высоком давлении водорода предпринимались ещё в 1983 году группой Б. Барановского из Института физической химии Польской академии наук [59], [60]. Полученные в этой

работе данные представлены на рис.1.18. При 140°C давление разложения $\alpha\text{-AlH}_3$ составляет 7.1 кбар. При длительной (90 часов) обработке Al, предварительно полученного разложением AlH_3 , при давлении водорода до 27 кбар и температуре ниже 140°C атомное отношение H/Al не превышало 0.1. Первые признаки появления гидрида появились при 24 кбар и 300°C в течение 2.5 часов ($\text{H}/\text{Al}\approx 0.2$). Самая большая степень превращения алюминия в тригидрид алюминия наблюдалась при 28 кбар и 200°C в течение 16 часов ($\text{H}/\text{Al}\approx 2.7$) [59].

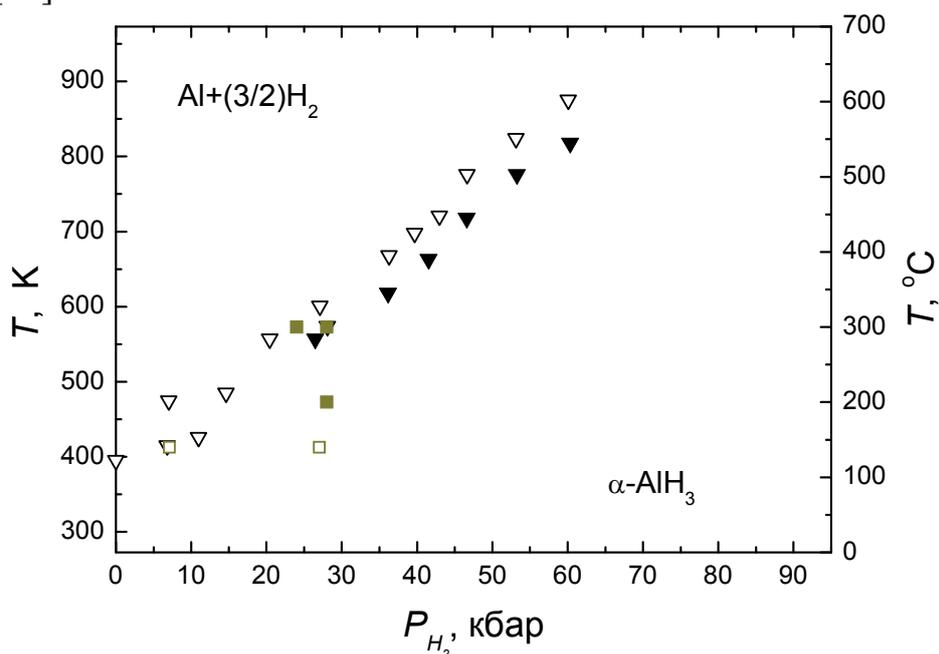


Рис. 1.18. T - P диаграмма системы Al-H. Темные и светлые треугольники – точки образования и распада AlH_3 , определенные методом ДТА [61]. Темные и светлые квадратики указывают T, P условия выдержки металлического Al в атмосфере H_2 , приводившей или, соответственно, не приводившей к образованию AlH_3 [59], [60].

На этой же диаграмме (рис.1.18) нанесены данные, полученные Коноваловым и Булычевым методом дифференциального термического анализа (ДТА) в работе [61].

Итак, в системе Al-H лишь существует 6 полиморфных соединений, имеющих состав AlH_3 . Соединений с другим составом не известно.

Составляющими элементами кристаллических структур всех полиморфных модификаций AlH_3 являются октаэдры AlH_6 , которые лишь по-разному соединены между собой. Производство (с помощью химических реакций) самой стабильной и самой плотной, α -модификации, давно налажено, а получение остальных полиморфов AlH_3 в достаточно чистом виде (когда хотя бы точно известны все примеси) на данный момент связано с большими трудностями. Поэтому выбор объекта для исследований был ограничен одной α -модификацией. Из представленных в этой главе сведений об α - AlH_3 становится ясно, какие огромные перспективы имел бы этот гидрид для использования в аккумуляторах водорода, если бы имелась возможность синтеза AlH_3 из элементов ($\text{Al} + \text{H}_2$) при приемлемых условиях (T и P). Для решения этой проблемы вопросом первостепенной важности является определение области термодинамической устойчивости AlH_3 . Однако, для ответа на него имевшихся на момент написания диссертации сведений было не достаточно. Для полноты картины необходимы теоретические расчёты, подтверждённые экспериментально. Основная сложность расчёта кривой P - T равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ состояла в том, это соединение метастабильно при нормальных условиях и при атмосферном давлении начинает разлагаться при температуре около 150°C , а измерение теплоёмкости, необходимой для расчёта термодинамических функций, под давлением экспериментально не осуществимо. Тем не менее, благодаря тому, что AlH_3 является диэлектриком и, следовательно, его термодинамические свойства полностью определяются динамикой решётки, имея плотность фононных состояний можно рассчитать все его термодинамические функции. Сложная кристаллическая структура тригидрида алюминия, несвойственная остальным гидридам металлов, не позволяет применять известные типы экстраполяции колебательного спектра. А исследование динамики решётки AlH_3 само по себе является интересной и важной научной задачей. В связи с этим, третьей группой задач в данной диссертационной работе стало:

- а) Исследование гидрида $\alpha\text{-AlH}_3$ и дейтерида $\alpha\text{-AlD}_3$ методом НРН и построение спектров $g(\omega)$ плотности фононных состояний.
- б) Расчёт исходя из $g(\omega)$ температурных зависимостей теплоёмкости C_V при постоянном объеме для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ и экспериментальная проверка точности рассчитанных зависимостей при температурах от 6 до 320 К.
- в) Измерение температурных зависимостей объема AlH_3 и AlD_3 при $80 < T < 370$ К методом рентгеновской дифракции и расчёт с их помощью разности $\Delta C = C_P - C_V$ при температурах до 1000 К.
- г) Расчёт из полученной таким образом зависимости теплоемкости при постоянном давлении $C_P(T) = C_V(T) + \Delta C(T)$ линии термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при давлениях до 90 кбар и температурах до 1000 К.
- д) Экспериментальное определение условий образования и распада $\alpha\text{-AlH}_3$ при давлениях водорода до 90 кбар и температурах до 1000 К.

ГЛАВА II. Методика эксперимента

В этой главе кратко описаны методы получения гидридов хрома и алюминия, а также методы исследования их кристаллической и магнитной структуры, метод исследования динамики решётки и метод, с помощью которого определялся состав гидридов по водороду.

2.1 Рентгеновская и нейтронная дифракция. Определение кристаллической и магнитной структуры гидридов.

При изучении водородосодержащих веществ и, в частности, гидридов металлов, эти два структурных метода являются необходимыми и взаимодополняющими. Разные возможности методов обусловлены различием в природе рассеяния двух видов излучения.

Рентгеновская дифракция позволяет более точно определить параметры решётки и уточнить позиции атомов металла в гидриде, а также наличие малых примесей в образце. Однако в рентгенографии уровень упругого когерентного рассеяния контролирует номер элемента (Z), и определить координаты атомов водорода в порошковом гидриде хрома с помощью этого метода невозможно. Нейтронная дифракция, напротив, позволяет определить позиции атомов водорода и, кроме того, является самым прямым методом определения магнитной структуры вещества.

Нейтрон характеризуется нулевым электрическим зарядом и магнитным моментом, равным $1.91304273(45)$ ядерного магнетона. Поэтому рассеяние нейтронов происходит, главным образом, на ядрах и магнитных моментах атомов. При этом существенной оказывается упругая когерентная компонента рассеяния, которая участвует в формировании дифракционной картины. В отличие от рентгена, сечение (или вероятность) когерентного ядерного рассеяния нейтронов не зависит монотонным образом от атомного номера

элемента в периодической таблице. Так, сечение упругого когерентного рассеяния атома водорода составляет $\sigma_{\text{coh}}=1.7568$ барн, что сопоставимо с сечением упругого когерентного рассеяния атома хрома $\sigma_{\text{coh}}=1.660(6)$ барн. Поэтому нейтронная дифракция позволяет определить позиции атомов водорода. А при наличии магнитных ионов в образце нейтронная дифракция является самым прямым методом определения упорядоченной магнитной структуры.

Высокая стоимость экспериментов с использованием нейтронных источников объясняет целесообразность использования рентгеновской дифракции как экспресс-метода предварительного тестирования образцов, для оценки фазового состава, определения параметров решётки и уточнения позиций атомов металла в сложных гидридах.

Таким образом, при исследовании структуры гидридов эти два метода являются необходимыми и взаимодополняющими.

Нами были использованы дифрактометры Siemens D500 и ДН-2 [62].

Рентгеновский порошковый дифрактометр Siemens D500 с фокусировкой по схеме Брегга-Брентано был оборудован SiO_2 -монокроматором первичного пучка, трубкой с медным анодом ($\text{Cu } K\alpha_1$ $\lambda=1.540598 \text{ \AA}$) и позиционно-чувствительным детектором.

Схема фокусировки по Бреггу-Брентано в горизонтальной плоскости приведена на рис. 2.1. Фокус рентгеновской трубки F и приемная щель детектора D расположены на окружности гониометра радиуса R_r , в центре которой находится плоский образец P . Регистрация дифракционной картины осуществляется при синхронном вращении детектора и образца вокруг оси гониометра, причем угловая скорость вращения детектора вдвое больше угловой скорости вращения образца. Расходящийся пучок рентгеновских лучей дифрагирует от плоскостей (hkl) , параллельных поверхности образца P , и фокусируется на приемной щели детектора D . Фокусировка основана на равенстве вписанных углов, опирающихся на одну дугу.

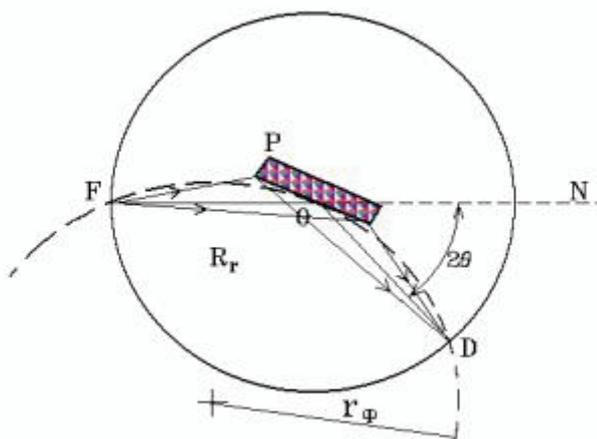


Рис. 2.1. Схема фокусировки по Бреггу-Брентано: P - образец, N - нулевая линия гониометра, O - центр окружности гониометра, R_r - радиус гониометра, F - фокус рентгеновской трубки, D - приемная щель детектора, r_ϕ - радиус окружности фокусировки.

Фокус трубки F, плоскость образца P и приемная щель детектора D находятся на окружности фокусировки переменного радиуса $r_\phi = R_r/2\sin\theta$, и если пренебречь отклонением плоской поверхности образца от окружности фокусировки, лучи, отраженные от разных точек образца, попадают в приемную щель детектора.

Для выполнения условий фокусировки необходимо расположить на одной прямой, называемой нулевой линией гониометра N, проекцию фокуса рентгеновской трубки F (или кристалла-монокроматора), ось гониометра O и центр приемной щели детектора D. Это является сутью юстировки и достигается перемещением трубки, щелей и плоскости образца для совмещения с осью гониометра.

Нейтронный дифрактометр ДН-2 [62] установленный в Объединённом институте ядерных исследований (ОИЯИ) (г. Дубна, Россия) использует нейтроны, производимые импульсным реактором ИБР-2, и работает на времяпролётном принципе.

Скорость нейтрона зависит от его энергии и связана простым соотношением с длиной волны де Бройля

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2mE}} \quad (2.1)$$

где m – масса, v – скорость, p – импульс нейтрона, а E – его кинетическая энергия, h – постоянная Планка. Это даёт возможность измерить длину волны, измеряя время. Такая возможность реализуется в методе времени пролёта.

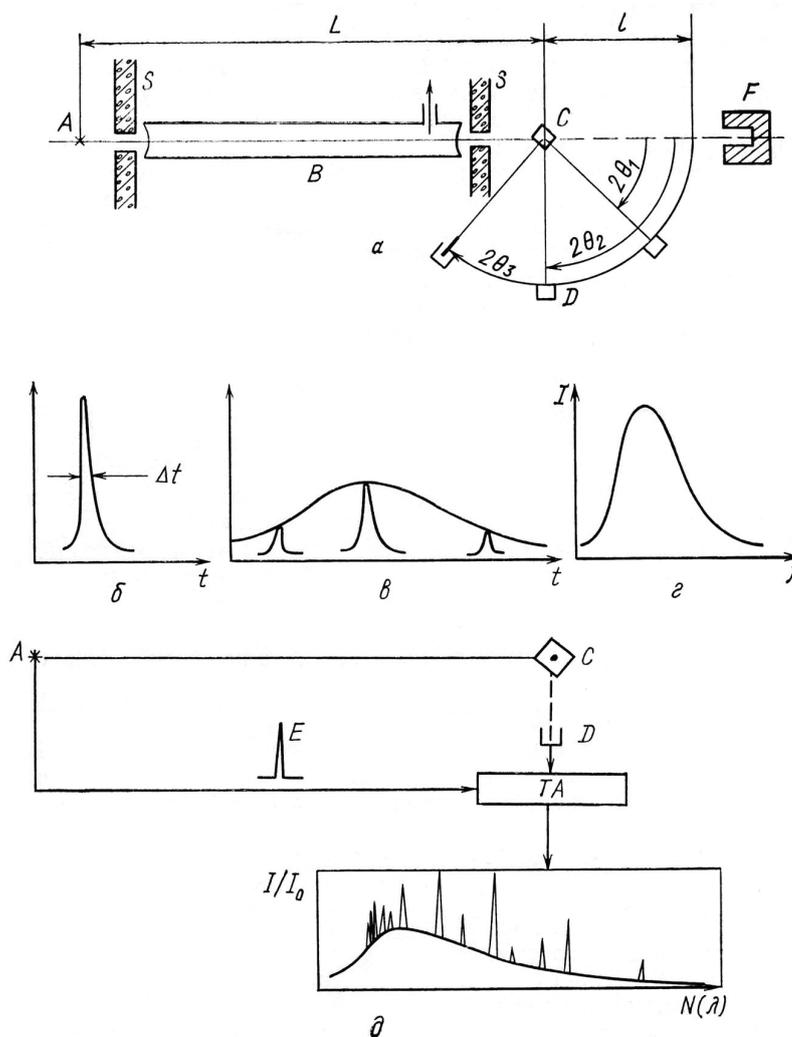


Рис. 2.2. Основные положения метода времени пролёта [63]:

a – схема метода. b – временная развёртка импульса нейтронов на выходе из замедлителя; $в$ – то же, на образце; $г$ – энергетический спектр нейтронов; $д$ – схема записи нейтронограммы; A – источник нейтронов; B – коллиматор и нейтроновод; C – образец; $L+l$ – длина пролётной базы; L – расстояние от источника до образца; l – расстояние от образца до счётчика; D – детекторы, установленные под разными углами отражения 2θ ; TA – временной анализатор; E – импульс запуска временного анализатора; S – защита, F – ловушка; N – номер канала временного анализатора; I/I_0 – относительная интенсивность; λ – длина волны.

Общая схема метода представлена на рис. 2.2. Предположим, в точке A создаётся кратковременная вспышка нейтронов. Эта вспышка характеризуется длительностью Δt , а распределение нейтронов по длинам волн в ней описывается кривой, по форме близкой к максвелловской. На некотором расстоянии L от точки A помещается образец; нейтроны из точки A попадают на него через коллиматор и вакуумированный нейтроновод B . Время пролёта расстояния L разное для нейтронов разной длины волны. Если в выражении (2.1) скорость v заменить через L/t , то оно примет вид

$$\lambda = \frac{ht}{mL} \quad (2.2)$$

В результате первоначально узкий импульс нейтронов расплывается во времени, но его спектральный состав остаётся прежним. В этом смысле можно говорить, что на образец падает белый спектр нейтронов. Каждый из падающих на образец нейтронов может претерпеть дифракцию в соответствии с уравнением Вульфа-Брегга (2.3) и попасть в детектор, установленный под некоторым фиксированным углом (на рис. 2.2 показано три значения 2θ). Нейтроны достигнут детектора в разное время t (с момента возникновения импульса нейтронов) и поэтому могут быть зарегистрированы временным анализатором TA . Последний представляет собой электронное устройство, регистрирующее импульсы, в зависимости от времени их поступления в анализатор; специальный стартовый импульс E (рис. 2.2(д)), совпадающий по времени со вспышкой нейтронов, отмечает начало отсчёта. Стандартный анализатор характеризуется числом каналов и их шириной, так что произведение числа каналов на их ширину равно длительности одного цикла измерений (без учёта мёртвого времени, задержки и пр.). В результате нейтронограмма, полученная таким методом, представляет собой зависимость числа импульсов в каждом канале анализатора от его номера или от связанной с ним длительности времени пролёта или от длины волны (рис. 2.2(д)).

Дифрактометр ДН-2 [62] (рис. 2.3) характеризуется высокой светосилой ($\sim 10^7$ н/см²/сек) и большим диапазоном доступных длин волн (от 1 до 20 Å), что

в сочетании с возможностью регистрации нейтронов на углах рассеяния от 2° до 174° позволяют перекрыть интервал измеряемых межплоскостных расстояний от 0.7 до 60 Å.

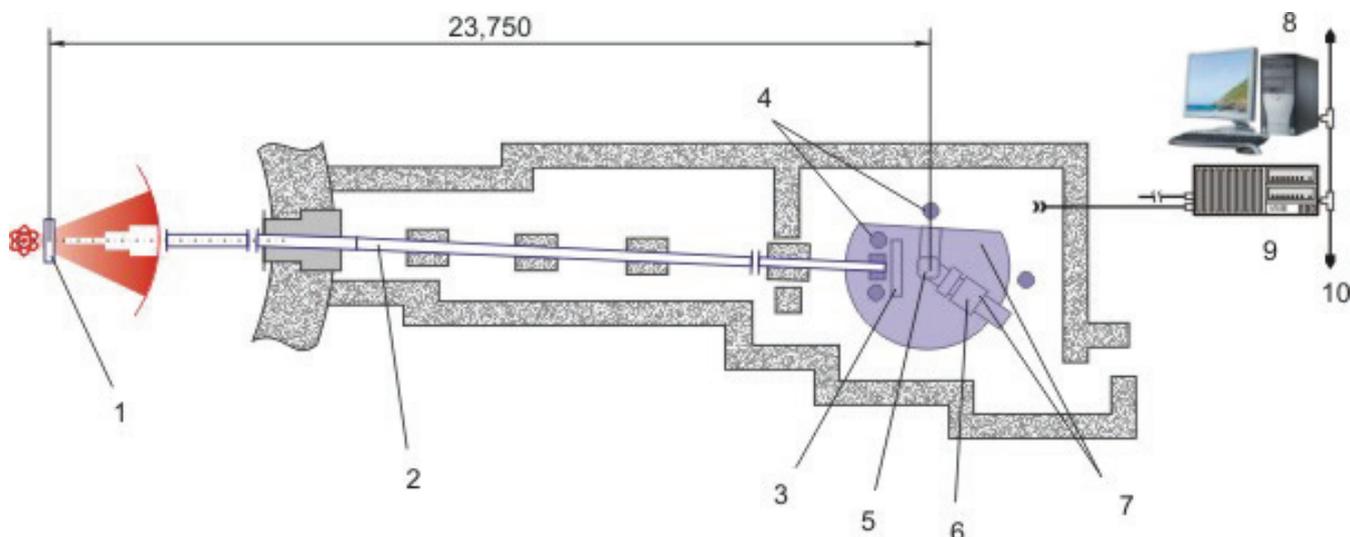


Рис.2.3. Схема нейтронного времяпролётного дифрактометра ДН-2 [62]. 1 – замедлитель, 2 – нейтронный волновод, 3 – однокоординатный позиционно-чувствительный детектор, 4 – ^3He -детекторы, 5 – гониометр, 6 – двухкоординатный позиционно-чувствительный детектор, 7 – механическая платформа, 8-10 – накопление и обработка информации.

Идентификация кристаллических фаз проводилась по стандартной методике. Если в образце имеются две или более фаз, то определенному набору межплоскостных расстояний для каждой фазы на рентгенограмме будет соответствовать определенная система линий (дифракционных рефлексов), подчиняющихся уравнению Вульфа-Брегга:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda, \quad (2.3)$$

Относительная интенсивность этих линий зависит от структуры фазы и ее количества в образце. Определив набор d_{hkl} исследуемого материала, и сопоставив его с известными данными, можно установить фазовый состав материала. Для идентификации фаз использовалась база данных порошковых спектров JCPDS PDF2 [64].

Полнопрофильный анализ спектров по методу Ритвельда проводился с помощью программ DBWS-9411 [65], RIETAN-2000 [66] и программы “MRIA”

[67] для расчета времяпролетных дифракционных спектров на импульсном реакторе ИБР-2 в ОИЯИ.

2.2 Нейтронная спектроскопия гидридов.

Тепловые нейтроны являются почти идеальным инструментом для получения информации о структуре и движениях в атомном масштабе. Их длина волны имеет порядок межатомных расстояний, а их энергии в диапазоне от 1 мэВ до ~ 1 эВ соответствуют типичным энергиям возбуждения атомных и молекулярных колебаний.

Нейтрон характеризуется своим волновым вектором \vec{k} и состоянием спина σ . Из величины \vec{k} мы можем вычислить его импульс \vec{p} и скорость \vec{v} , используя выражение $\vec{p} = \hbar\vec{k} = m\vec{v}$, а также кинетическую энергию $E = \frac{\vec{p}^2}{2m} = \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2m}$, где m – масса нейтрона. В случае неполяризованных нейтронов можно не учитывать состояние спина σ , и состояние нейтрона будет полностью характеризоваться \vec{k} .

В эксперименте по неупругому рассеянию нейтронов измеряется количество рассеянных образцом нейтронов как функция их волнового вектора после рассеяния \vec{k}_f при данном волновом векторе до рассеяния \vec{k}_i . Рассеяние, в таком случае, характеризуется шестью переменными: три компоненты \vec{k}_i и три компоненты \vec{k}_f . Однако, на самом деле мы заинтересованы в определении переданной энергии $\hbar\omega$ и переданного импульса (или волнового вектора) \vec{Q} от нейтрона образцу, которые определяются по законам сохранения импульса и энергии:

$$\hbar\omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m}(\vec{k}_i^2 - \vec{k}_f^2) \quad (2.4)$$

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (2.5)$$

Это соответствует только четырём переменным, то есть две переменные являются избыточными. Для не кристаллических образцов имеют значение

только $Q = |\vec{Q}|$ и $\hbar\omega$ и, таким образом, получается всего две измеряемые переменные.

На рис. 2.4 показана диаграмма рассеяния, называемая также треугольником рассеяния, который

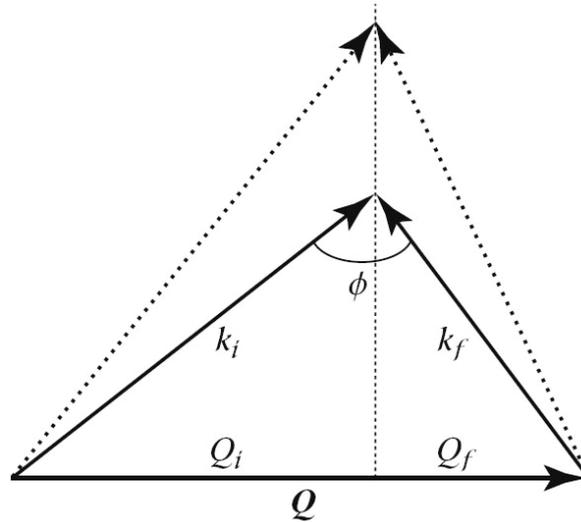


Рис. 2.4. Треугольник рассеяния [68]. Q_i и Q_f – проекции \vec{k}_i и \vec{k}_f на \vec{Q} , ϕ – угол рассеяния.

показывает кинематические условия, которым должны удовлетворять \vec{k}_i и \vec{k}_f , чтобы получить определённые значения переданных энергии и импульса. При упругом рассеянии длины Q_i и Q_f на рис. 2.4 равны. При неупругом рассеянии пунктирная линия сдвигается вправо в случае положительных переданных энергий или влево в случае отрицательных.

При неупругом рассеянии нейтронов переданная энергия может изменяться в пределах шести порядков (10^{-3} - 10^3 мэВ), поэтому не существует единого прибора, который бы охватывал весь этот диапазон. В экспериментах по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллах необходимо знать и $\hbar\omega$, и \vec{Q} , в этом случае должны быть определены оба вектора \vec{k}_i и \vec{k}_f . В экспериментах с изотропными образцами, например порошками или жидкостями, при которых нужно знать только $\hbar\omega$ и Q , должны быть определены k_i и k_f , а также угол рассеяния. И наконец, в экспериментах, в которых измеряется только $\hbar\omega$, нужно определить только k_i и k_f . В большинстве

приборов для того, чтобы определить переданную энергию, используется выражение (2.4), т.е. в них отдельно измеряются энергии падающих и рассеянных нейтронов.

Две принципиальные схемы для монохроматизации нейтронов:

- Получение более-менее монохроматичных нейтронов с помощью брэгговского отражения от монокристалла.
- Времяпролётная: из пучка вырезаются короткие импульсы около 20 мкс и анализируется их скорость на длине пробега.

Времяпролётные спектрометры бывают двух схем:

- Если падающий пучок нейтронов монохроматичен (постоянный k_i), то спектрометр называется “прямой геометрии”, а если осуществляется монохроматизация рассеянных нейтронов (постоянный k_f), то спектрометр называется “обратной геометрии”.
- Если на времяпролётном спектрометре используется комбинация методов монохроматизации, т.е. кристалл-монохроматор и анализ времени пролёта, то спектрометр называют “гибридным” или “crystal-analyzer”; если и для падающего пучка, и для рассеянных нейтронов используется анализ времени пролёта, то говорят о “chopper spectrometer”.

Преимущества времяпролётных спектрометров заключаются в следующем:

- а) Используется практически весь спектр медленных нейтронов.
- б) Постоянная геометрия измерений.
- в) Можно использовать образцы больших поперечных размеров, что довольно важно для увеличения статистики измерений.
- г) Разрешение прибора зависит, в основном, от длительности импульса нейтронного источника и длины пролётной базы.

В соответствии с поставленными в этой работе задачами для исследования динамики решётки применялись следующие нейтронные спектрометры:

IN-1 BeF – спектрометр прямой геометрии, установленный в Институте Лауэ-Ланжевена (г. Гренобль, Франция) (рис. 2.5) [69].



Рис. 2.5. Схема нейтронного спектрометра прямой геометрии с бериллиевым фильтром IN-1 BeF [69].

Пучок нейтронов, идущий от источника, монохроматизируется с помощью блока монохроматора, состоящего из трёх вертикально сфокусированных монокристаллов меди с отражающими плоскостями (200), (220), (331), смена которых осуществляется управляющим компьютером. Радиус кривизны может быть автоматически подстроен как функция отражённой энергии для того, чтобы поддерживать максимальный поток на образце в течение скана. Углы рассеяния на монохроматоре покрывают диапазон $10^\circ < 2\theta < 90^\circ$, позволяющий менять энергию нейтронов от ~ 13 мэВ до, более чем, 1 эВ. Монохроматизация нейтронов при регистрации достигается помещаемым между образцом и

счётчиком бериллиевым фильтром, охлаждённым до температуры жидкого азота. Его роль состоит в том, чтобы поглощать все нейтроны с энергиями больше, чем 5.2 мэВ (край поглощения Be), позволяя регистрацию только низкоэнергетических нейтронов, рассеянных образцом. Держатель образца позволяет вращать образец по отношению к падающему пучку. Угол рассеяния может варьироваться от -100° до $+100^\circ$, но во многих случаях (когда образец поликристаллический) он остаётся постоянным и составляет около 90° . Размер пучка после коллимации составляет $70 \times 40 \text{ мм}^2$. В диапазоне переданных энергий 25-450 мэВ функция разрешения по энергии dE/E_0 составляет 5-8% и имеет минимум при $E = 80 \text{ мэВ}$.

HRMECS (High-Resolution Medium-Energy Chopper Spectrometer) – спектрометр прямой геометрии, установленный в Intense Pulsed Neutron Source (Argonne National Laboratory, USA).

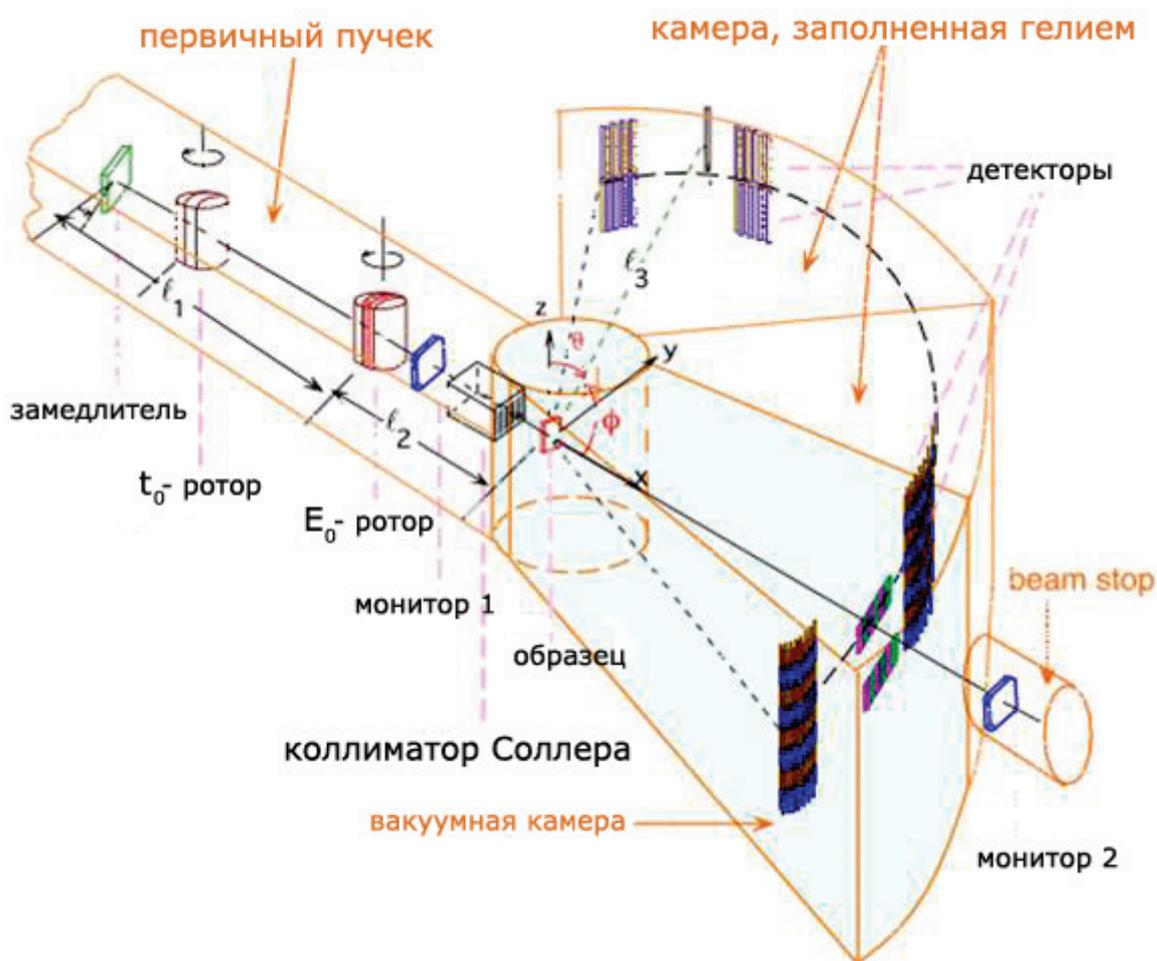


Рис. 2.6. Схема нейтронного спектрометра прямой геометрии HRMECS [70].

На рис. 2.6 представлена схема нейтронного спектрометра прямой геометрии HRMECS [70]. С помощью системы из t_0 и E_0 чопперов получают пучки монохроматических нейтронов заданной энергии, которая может варьироваться в диапазоне от 3 до 1000 мэВ. Детекторы покрывают диапазон углов от -20° до 140° . Переданную энергию измеряют по времени пролёта. Разрешение по dE/E_0 (FWHM) составляет 2-4% для $0 < E < 800$ мэВ, а по dQ/Q_0 – 1% для $0.2 < Q < 30 \text{ \AA}^{-1}$. Пролётная база от источника до образца составляет 13.8 м, а от образца до детектора – 4 м. Размер пучка на образце составляет $75 \times 100 \text{ мм}^2$

KDSOG-M и NERA-PR – времяпролётные спектрометры обратной геометрии, установленные в ОИЯИ (г. Дубна, Россия).

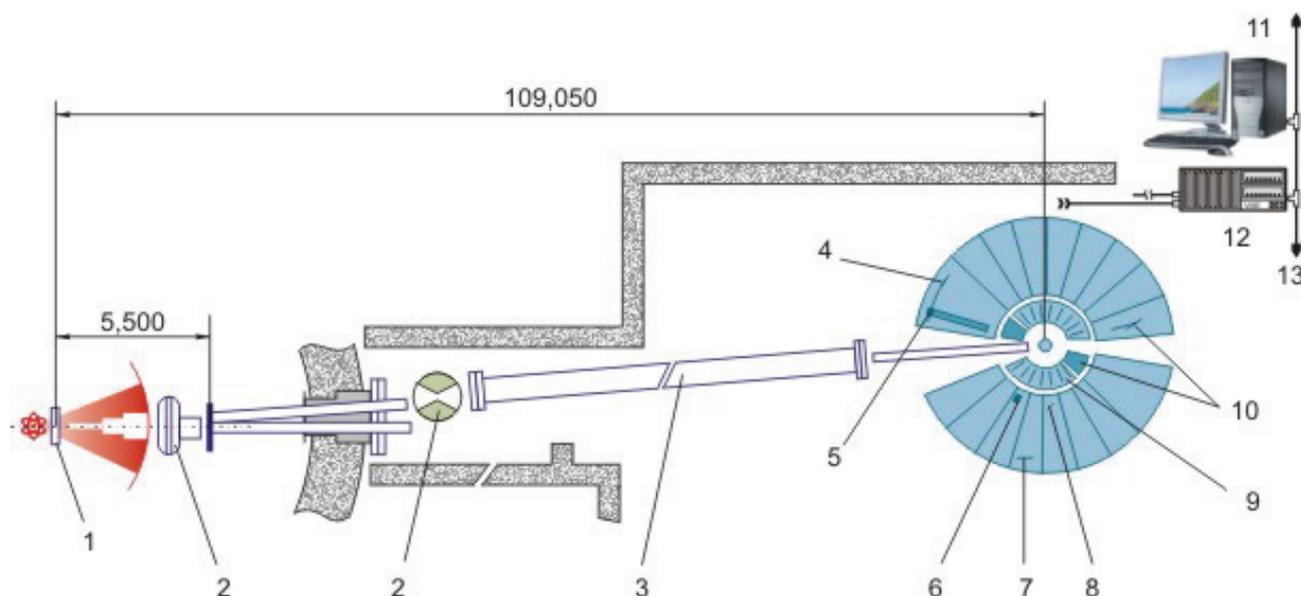


Рис. 2.7. Схема нейтронного спектрометра обратной геометрии NERA-PR. 1 – замедлитель, 2 – фоновые прерыватели, 3 – зеркальный нейтронотвод, 4 – детектор для дифракции высокой интенсивности, 5 – детектор для дифракции высокого разрешения, 6 – He3-детекторы для регистрации неупругого и квазиупругого рассеяния, 7 – монокристалл-анализатор для квазиупругого рассеяния, 8 – анализатор из пиролитического графита для неупругого рассеяния, 9 – бериллиевые фильтры, 10 – коллиматоры, 11-13 – накопление и обработка информации.

Спектрометр NERA-PR [71] (рис. 2.7) использует нейтроны, производимые импульсным реактором ИБР-2, узкие пучки которых, пролетая достаточно большую времяпролётную базу до образца, расплываются. На образец падает

“белый” спектр. Рассеянные нейтроны проходят охлажденный бериллиевый фильтр, а затем с помощью пиролитического графита сужается энергетический спектр нейтронов, собираемых детектором. Это приводит к значительному улучшению разрешения в начальном диапазоне переданных энергий. Главное преимущество спектрометров с обратной геометрией заключается в том, что можно проводить эксперименты в широком диапазоне переданных энергий. Особенностью спектрометра NERA-PR является возможность одновременного изучения спектров дифракции нейтронов и неупругого рассеяния нейтронов, получая, таким образом, информацию сразу о динамике решётки и о структуре. Это важно при исследовании структурных фазовых превращений и переходах типа порядок-беспорядок. Правда, в нашем случае (изучения насыщенных гидридов) данная возможность не использовалась.

В итоге, в измеряемом диапазоне переданных энергий 0 – 250 мэВ величина разрешения по энергии dE/E_0 составляет 2 – 5%. При диапазоне длин волн 0.4 – 7 Å и переданного импульса $\Delta Q = 0.1 - 30 \text{ \AA}^{-1}$ поток нейтронов на образце $4.6 \times 10^5 \text{ н/см}^2/\text{сек}$. Размер пучка на столе образца составляет $50 \times 160 \text{ мм}^2$. Пролётная база от источника до образца равна $L_1=109 \text{ м}$, а от образца до детектора – $L_2=1.4 \text{ м}$.

Схема и принцип работы спектрометра KDSOG-M практически совпадают с таковыми у NARA-PR, поэтому здесь уместно лишь привести его характеристики.

Малая пролётная база от источника до образца $L_1=29.7 \text{ м}$ при том же $L_2=1.4 \text{ м}$ позволяет сохранить большой поток нейтронов на образце $6.6 \times 10^6 \text{ н/см}^2/\text{сек}$. Размер пучка на образце составляет $120 \times 160 \text{ мм}^2$. При том же диапазоне переданных импульсов ($0.7 - 30 \text{ \AA}^{-1}$) платой за большую светосилу является ухудшение разрешения. В измеряемом диапазоне переданных энергий 2 – 300 мэВ функция разрешения по энергии $dE/E_0 = 4 - 20\%$ с пологим минимумом в районе 80 мэВ.

2.3 Химические методы получения гидридов хрома и алюминия.

Образцы гидридов γ -CrH и ε -CrH, каждый весом около 1.5 г, были получены в Институте физической химии Польской академии наук как описано в работах [28], [30]. Образцы гексагонального ε -CrH были приготовлены электроосаждением CrO₃ (чистоты 99.99%) в серной кислоте по методике Кнёллера [72]. Анодом служила платиновая сетка, а катодом – латунный диск. Использовалась плотность пульсирующего постоянного тока, равная 15 А/дм², а температура раствора поддерживалась около 20°C. Гидрид γ -CrH с кубической решёткой был получен методом, описанным в работе [73] Стоком и Хардкаслем, но с небольшими изменениями [30]. Во-первых, было обнаружено, что лучший интервал температур между 4 и 6° С, но это значение должно поддерживаться непосредственно на катоде, а не в ванне. Во-вторых, меньшая плотность тока обеспечивает лучшую чистоту гидроксида по отношению к водороду. После нанесения образцы промывали в разбавленной азотной кислоте, чтобы растворить остатки меди, прилипшие к слою образца. Далее гидриды хрома промывали в холодной воде, сушили и измельчали в порошок. Полученные таким методом гидриды хрома достаточно стабильны при комнатной температуре и не теряют значительно водород в течение нескольких часов [30]. Хранение образцов производилось при температуре жидкого азота, чтобы предотвратить их термическое разложение.

AlH₃ был синтезирован путём эфирной реакции AlCl₃ с LiAlH₄ (2.6), чтобы получить эфиры тригидрида алюминия AlH₃·0.3[(C₂H₅)O] [39].



Удаление связанных эфирных комплексов было достигнуто с помощью нагрева раствора AlH₃ в вакууме в присутствии комплексов металл гидридов (LiAlH₄, LiBH₄). Синтез очень чувствителен к условиям десольвации (т.е. температуре и времени), и небольшие их вариации могут привести к образованию различных полиморфных модификаций AlH₃ [43].

2.4 Прямой синтез гидридов при высоком давлении водорода.

Для прямого синтеза гидридов при высоком давлении водорода в работе использовалась разработанная в ИФТТ РАН методика получения высоких давлений водорода [1], которая заключалась в следующем. В медную ампулу помещался образец (Cr) и AlH_3 , который отделялся от образца и ампулы палладиевой фольгой, чтобы предотвратить взаимную диффузию компонентов (рис. 2.8).

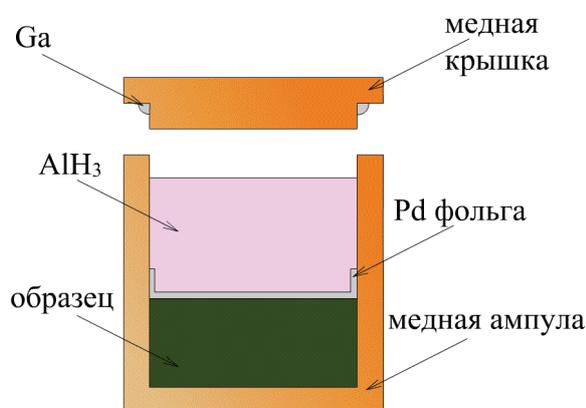


Рис. 2.8. Схематический рисунок ампулы, используемой для прямого синтеза гидридов.

Кроме этого образец отделялся от AlH_3 ещё и прослойкой из стекловаты, которая не реагирует с H_2 , Cu, Al и Cr в интересующем нас T - P интервале. Из-за прочности и твёрдости своих волокон стекловата остаётся пористой даже при высоких давлениях, обеспечивая хороший доступ водорода к образцу.

При исследовании условий синтеза и разложения AlH_3 ампула полностью заполнялась AlH_3 , отделённым от неё платиновой фольгой, чтобы предотвратить диффузию Al в Cu при высоких температурах и, тем самым, утечку водорода из ампулы. Использование такой схемы эксперимента объясняется тем, что при разложении AlH_3 получается Al с чистой поверхностью, добиться которой другими способами можно, но крайне тяжело удержать в таком состоянии, т.к. алюминий обладает крайне высокой

реакционной способностью по отношению к кислороду. А как выяснилось, даже небольшой оксидный слой на поверхности алюминия очень сильно затрудняет проникновение водорода внутрь зерна для реакции с алюминием.

Для герметизации ампулы зазор между ней и крышкой заполнялся галлием, который при повышении температуры диффундирует в медь с образованием Cu-Ga твёрдого раствора. Ампула помещалась в тороидальную камеру высокого давления (рис. 2.9) и после небольшого сжатия температура в камере повышалась до 250°C, при которой происходит термическое разложение AlH_3 с выделением водорода. После небольшой выдержки при 250 °C давление и температура в камере выводились на желаемый уровень.

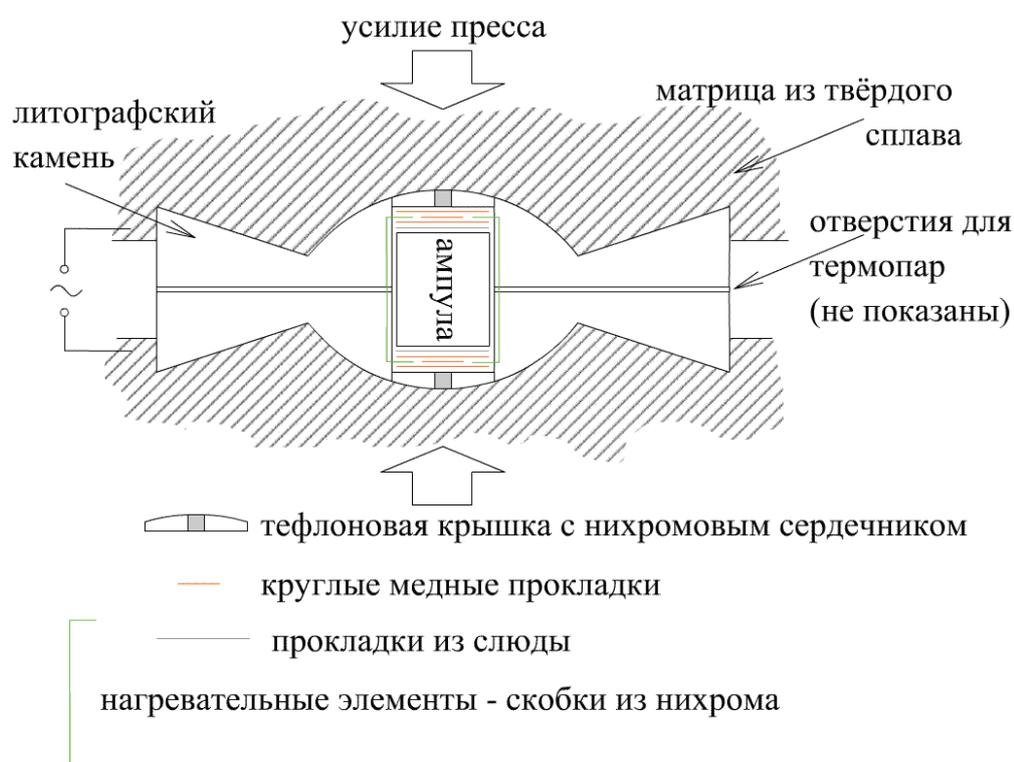


Рис. 2.9. Схематический рисунок ячейки высокого давления, используемой для прямого синтеза гидридов.

2.5 Анализ содержания водорода в гидридах методом термодесорбции.

Содержание водорода в образцах гидридов алюминия и хрома определяли по количеству водорода, выделившегося при их термическом разложении.

Схема установки, с помощью которой производилось термодесорбция, показана на рис. 2.10.

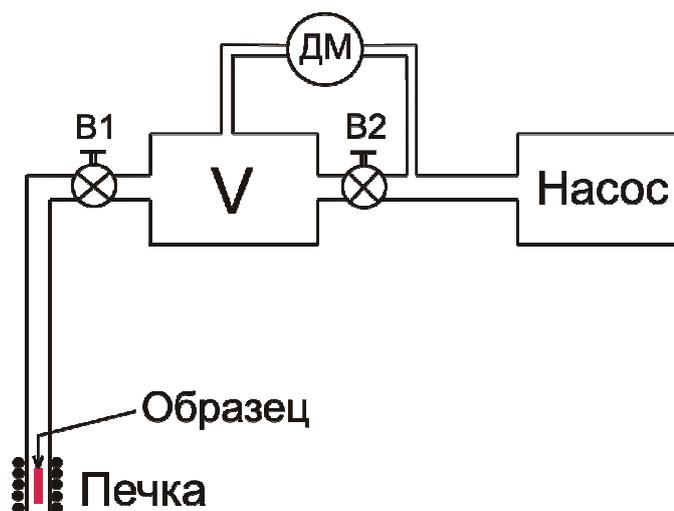


Рис. 2.10. Схема установки для термодесорбции.

Образцы помещались в рабочий объём V (рабочий объём измеряется при открытом вентиле $B1$ и закрытом – $B2$), после чего при открытых вентилях $B1$ и $B2$ из него производилась откачка воздуха до давления 10^{-3} торр. Далее вентиль $B2$ перекрывался и производился нагрев образца с заданной скоростью до нужной температуры. При этом давление выделившегося водорода P измерялось дифференциальным манометром ДМ (рис. 2.10). После измерения образец охлаждался до комнатной температуры, извлекался из ампулы и взвешивался. Концентрация водорода в образце определялась по формуле:

$$n = \frac{M_{H_2} VP}{RTm} \cdot 100\% \quad [\text{масс. \% } H_2]$$

где V – рабочий объём, равный $5.65752 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$; T – температура в Кельвинах; R – универсальная газовая постоянная ($R=8.31441 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$); M_{H_2} – молярная масса молекулярного водорода, равная $2 \cdot 10^{-3} \text{ кг}/\text{моль}$; m – масса образца в кг после полного выделения водорода. Точность метода составляла $\delta n \approx 0.005$ при массе образца $m \approx 5-10 \text{ мг}$ и $n \approx 2-10 \text{ мас. \% } H_2$.

ГЛАВА III. Кристаллическая структура, магнитные свойства и динамика решётки ГЦК и ГПУ гидридов хрома

В этой главе изложены экспериментальные результаты по дифракции и неупругому рассеянию нейтронов на образцах ϵ (ГПУ) и γ (ГЦК) гидридов хрома. Анализ и обработка этих данных позволили определить кристаллические и магнитные структуры этих гидридов, выявить характер динамики решётки. Полученные новые результаты приводят к интересным зависимостям магнитных свойств ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов от эффективной электронной концентрации. В конце главы для всех моногидридов переходных $3d$ -металлов обсуждается общая зависимость энергии оптических колебаний атомов водорода от наименьшего расстояния металл-водород.

3.1 Нейтронографическое исследование кристаллической и магнитной структуры. Магнитные свойства гидридов хрома и поведение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов в области низких электронных концентраций.

Исследуемые образцы ϵ -CrH и γ -CrH были получены методом электрохимии, описанным во второй главе данной диссертационной работы. Из множества синтезов были отобраны образцы надлежащего качества с наименьшим количеством примесей. Отбор осуществлялся на основе данных рентгенофазового анализа и результатов термического разложения. Данные обоих методов находились в хорошем согласии друг с другом. Для локализации позиций атомов водорода в ГЦК решетке новой фазы γ -CrH, а также для определения магнитной структуры обоих гидридов отобранные образцы были исследованы с помощью нейтронной дифракции при 8 К в рефрижераторе на столе дифрактометра DN-2 (ОИЯИ, г. Дубна).

Результаты профильного анализа дифракции нейтронов на образцах ϵ -CrH и γ -CrH показаны на рис. 3.1 и 3.2, соответственно. Фон был вычтен из исходного спектра для лучшего визуального сравнения с рассчитанными профилями. Образцы оказались довольно хорошо кристаллизованными и гомогенными. Разрешение установки DN-2 для этой структуры оказалось достаточным, большинство дифракционных линий хорошо разрешены, и профильная подгонка даёт факторы Дебая-Валлера $B_{Cr}=0.4 \text{ \AA}^{-1}$ (из рентгенодифракционных исследований), и $B_H=2.0 \text{ \AA}^{-1}$. Значения B -факторов типичны для порошков гидридов d -металлов, приготовленных методом адсорбции из газовой фазы, и это предполагает сравнимую степень разупорядочения решётки в наших образцах, полученных электролитическим способом.

Как видно из рис. 3.1, спектр однофазного образца ϵ -CrH не содержит дополнительных линий кроме линий ГПУ структуры. Поэтому кристаллическая структура этой фазы принадлежит к той же пространственной группе $P6_3/mmc$, что и ГПУ структура её металлической подрешётки. В ГПУ структуре есть два

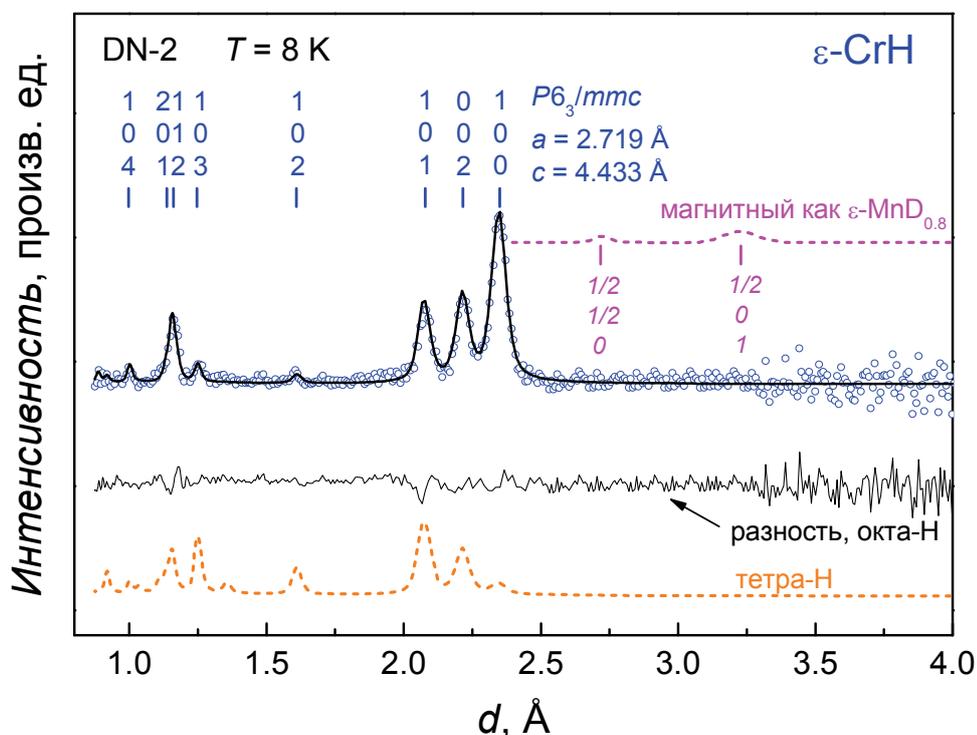


Рис. 3.1. Профильный анализ дифракции нейтронов на ϵ -CrH.

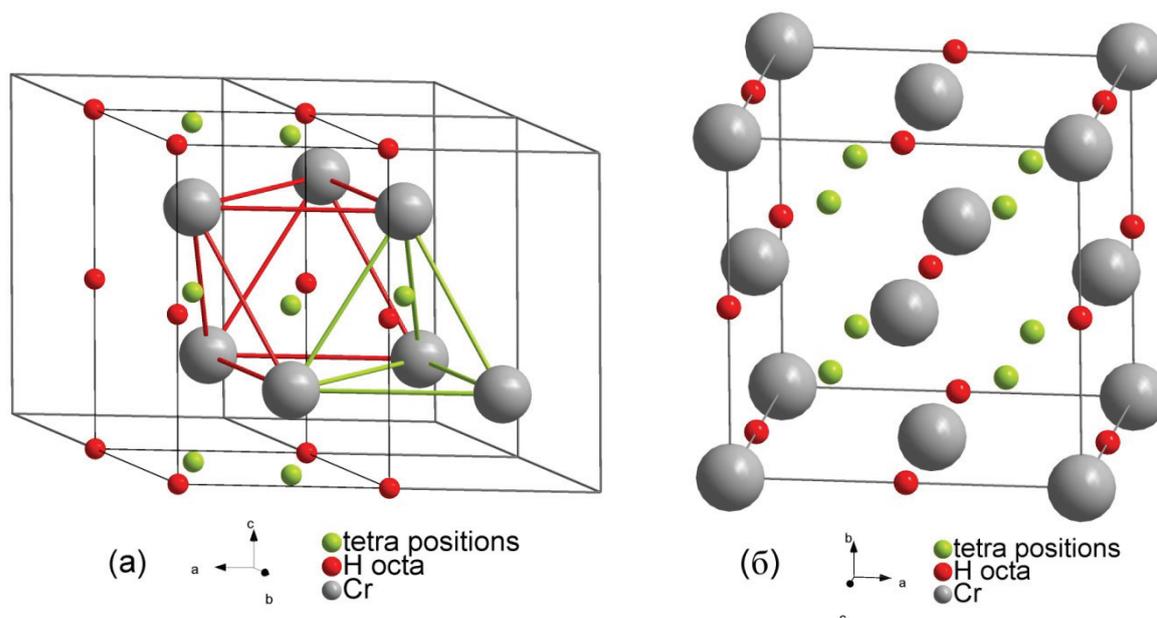


Рис. 3.2. Структура (а) – ϵ -CrH, (б) – γ -CrH.

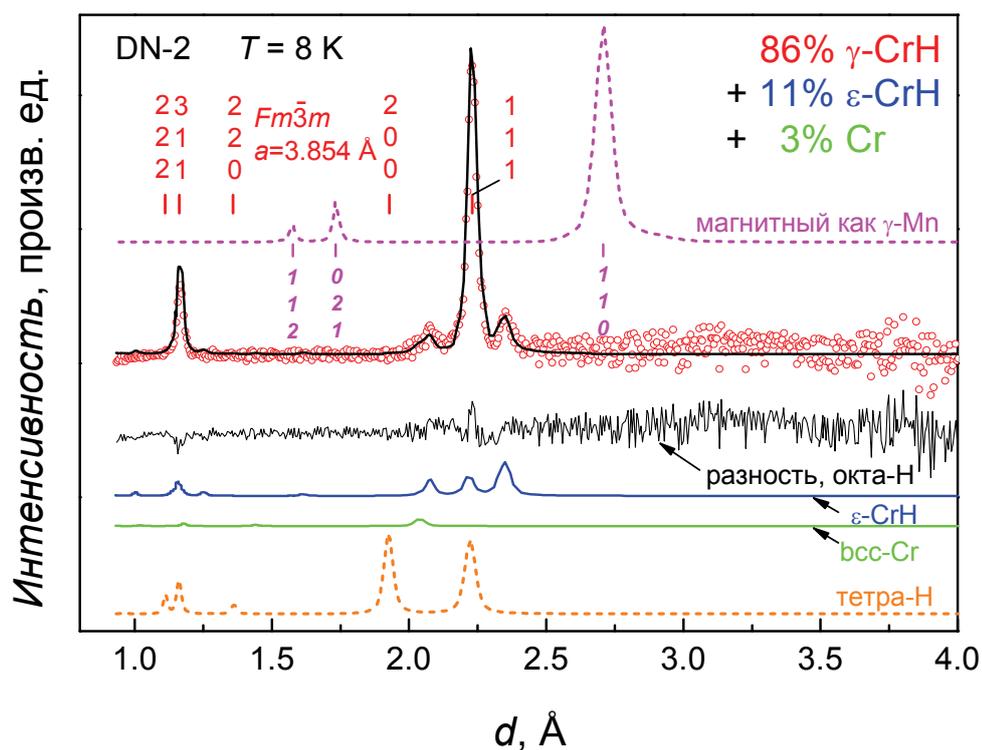


Рис. 3.3. Профильный анализ дифракции нейтронов на γ -CrH.

типа высоко симметричных междуузельных позиций, согласующихся с пространственной группой $P6_3/mmc$. Это две октаэдрические (столько же,

сколько и позиций, занятых атомами металла) и четыре тетраэдрические позиции (рис. 3.2(а)). По разностной кривой на рис. 3.1 можно видеть, что модель, в которой атомы водорода занимают все октаэдрические позиции, даёт удовлетворительную подгонку профиля экспериментального спектра. В то время как наблюдаемый спектр качественно отличается от профиля s , вычисленного в предположении, что атомы водорода хаотически распределены по тетраэдрическим позициям. Кроме того, любая примесь водорода в тетрапорах только ухудшала согласие между рассчитанным и экспериментальным спектрами, и расчёт по модели, предполагающей частичное заполнение позиций обоих типов, сходится к 100% заполнению октаэдрических позиций.

В соответствии с предварительной рентгеновской аттестацией дифракция нейтронов на образце γ -CrH (рис. 3.3) представляет сумму дифракционных линий γ -CrH, ε -CrH и металлического хрома. На спектре γ -CrH нет дополнительных линий кроме ГЦК структуры, поэтому структура этого гидрида имеет ту же пространственную группу $Fm-3m$ как и его металлическая подрешётка. По полной аналогии со сказанным выше о фазе ε -CrH есть октаэдрические и тетраэдрические междуузельные позиции в металлической решётке γ -CrH (рис. 3.2(б)). Модель, в которой атомы водорода занимают тетраэдрические позиции, качественно неприменима (смотрите рассчитанный профиль d на рис. 3.3), тогда как модель с атомами водорода в октапорах позволяет сделать удовлетворительную подгонку профиля. В предположении октаэдрической координации атомов водорода в γ -CrH профильный анализ экспериментального спектра образца γ -CrH даёт следующий фазовый состав: 86 мольных % γ -CrH, 11 мольных % ε -CrH и 3 мольных процента ОЦК металлического Cr.

Параметры решётки ε -CrH и γ -CrH, определённые в этой работе, хорошо согласуются с результатами рентгеновской дифракции [73]. Структурный тип NiAs кристаллической решётки ε -CrH согласуется с полученными ранее

данными по дифракции нейтронов [31]. Октаэдрическая координация атомов водорода, установленная для ε -CrH и γ -CrH, характерна для всех гидридов с плотноупакованными металлическими подрешётками, которые образуют переходные металлы VI-VIII групп (смотри обзор [1] и недавнюю статью по γ -CoH [36]).

Пунктирными кривыми, помеченными “магнитный как ...” в верхних частях рисунков 3.1 и 3.3 показаны рассчитанные профили магнитного вклада, который наблюдался бы в дополнение к структурным линиям, если бы ε -CrH и γ -CrH были антиферромагнетиками с такими же магнитными структурами и магнитными моментами как и изученные ранее фазы с близкими значениями N^e , а именно, ε -MnD_{0.83} [10] и γ -Mn [33].

Подсчитанный магнитный вклад в дифракцию нейтронов для ε -CrH (рис. 3.1) очень мал по сравнению с фоном. Магнитный вклад для γ -CrH (рис. 3.3) был бы значителен, поэтому отсутствие соответствующих дифракционных линий в экспериментальном спектре образца γ -CrH, измеренного при 8 К, свидетельствует, что этот гидрид является парамагнитным вплоть до гелиевых температур. Это хорошо согласуется с данными по ЯМР при 3 К [28], согласно которым ε -CrH и γ -CrH магнитно не упорядочены. В таком случае можно утверждать, что точки (температуры) Нееля антиферромагнитных ГПУ и ГЦК $3d$ -сплавов как функции уменьшающейся электронной концентрации проходя через максимум должны спадать до гелиевых температур при значениях N^e не меньших, чем 6.5 электрона на атом металла. Это схематически показано пунктирной линией на рис. 3.4.

Кривые Полинга-Слэтера для ГПУ и ГЦК $3d$ -сплавов, представленные на рис. 3.4, охватывают весь интервал электронных концентраций, где сплавы испытывают магнитное упорядочение. Т.е. полученные с помощью исследования гидридов хрома точки при 6.5 эл/атом завершают построение этих кривых.

Интересно отметить, что быстрое уменьшение температуры Нееля (и, соответственно, магнитных моментов) антиферромагнитных ГЦК сплавов с N^e ,

уменьшающейся в диапазоне 7.0-6.5 электрон на атом, аналогично быстрому уменьшению σ_0 у ферромагнитных ГЦК сплавов, происходящему в инварном диапазоне концентраций 8.8-8.4 электрон на атом. Можно предположить, что сильная зависимость магнитных свойств от электронной концентрации подразумевает их чувствительность к изменению межатомных расстояний и антиферромагнитные ГЦК фазы (например, гидриды сплавов Cr-Mn) в диапазоне 7.0-6.5 электрон на атом будут также иметь инварные аномалии.

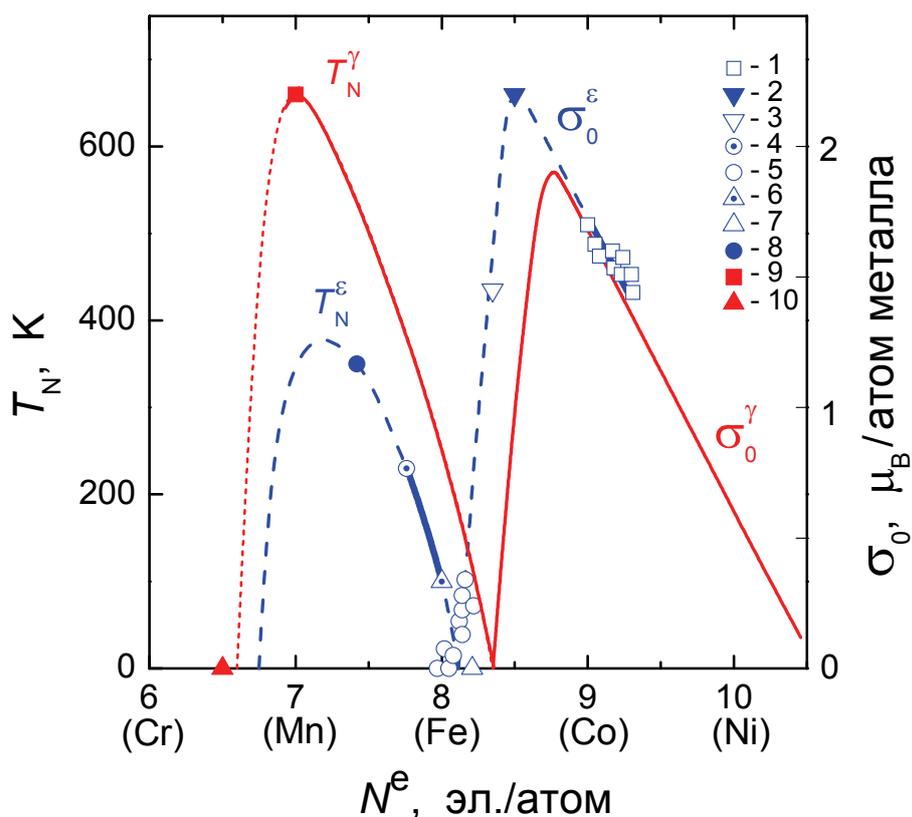


Рис. 3.4. Кривые Слэтера-Полинга для ГЦК (γ) сплавов (эксперимент — тонкие сплошные линии) и ГПУ (ϵ) сплавы (эксперимент — два толстых сплошных отрезка; экстраполяция — пунктирные линии) $3d$ -металлов являющихся ближайшими соседями в периодической таблице. Символы для гидридов обозначают экспериментальные данные намагниченности и температуры Нееля, представленные как функции эффективной концентрации электронов, $N^e(x) = N^e(0) + \eta x$, где x — отношение числа атомов Н к числу атомов металла и $\eta = 0.5$ электронов на атом Н: (1) σ_0 — твёрдые растворы ϵ -CoH x ; (2) σ_0 — ϵ' -FeH с двойной ГПУ подрешёткой металла; (3) σ_0 — Fe $_{0.947}$ Cr $_{0.053}$ H $_{0.92}$ с металлической подрешёткой типа $9R$; (4) T_N для ϵ -Fe $_{0.776}$ Mn $_{0.224}$ H x ; (5) σ_0 для твёрдых растворов ϵ -Fe $_{0.776}$ Mn $_{0.224}$ H x ; (6) T_N для ϵ -Fe; (7) σ_0 для ϵ -FeH $_{0.42}$ (ссылки на оригинальные экспериментальные работы даны в [32]); (8) T_N для γ -MnD $_{0.83}$ [10]; (9) T_N для γ -Mn [33]; (10) T_N для ϵ -CrH и γ -CrH [28] и данные, полученные в этой работе).

3.2 Исследование методом неупругого рассеяния нейтронов. Динамика решетки ГЦК и ГПУ гидридов хрома и аномальная зависимость энергии оптических колебаний водорода в моногидридах $3d$ -металлов от межатомного расстояния.

Исследование динамики решётки гидридов хрома производилось с помощью нейтронных спектрометров KDSOG-M и IN1-BeF.

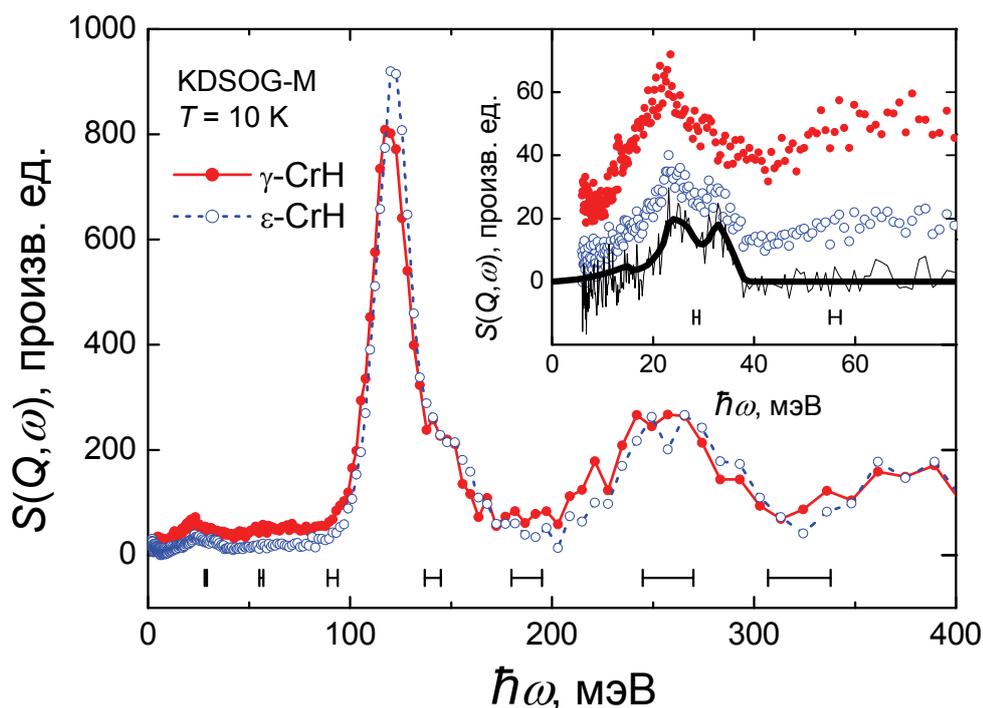


Рис. 3.5. Динамический структурный фактор $S(Q, \omega)$ порошковых образцов γ -CrH (закрашенные красные кружки) и ε -CrH (пустые синие кружки) как функция потерь энергии $\hbar\omega$ неупруго рассеянными нейтронами. Каждый образец был измерен при 10 K на спектрометре KDSOG-M в течение 20 часов. Горизонтальные отрезки обозначают разрешение по энергии. Толстой сплошной линией на вставке обозначена низкоэнергетическая "решёточная" часть спектра, использованная для вычисления многофононных вкладов в спектрах НРН γ -CrH и ε -CrH, измеренных на спектрометре IN1-BeF.

На рис. 3.5 показаны спектры $S(Q, \omega)$ γ -CrH и ε -CrH измеренные при 10 K на спектрометре KDSOG-M. Два спектра во многом совпадают и похожи на спектры моногидридов всех других $3d$ - и $4d$ -металлов VI-VIII групп изученных ранее (см. [3] и ссылки внутри). Как и все те, спектры γ -CrH и ε -CrH состоят из области решёточных мод ($\hbar\omega < 40$ мэВ) и области оптических колебаний

атомов водорода ($\hbar\omega > 90$ мэВ). Первый фундаментальный диапазон оптических колебаний атомов водорода состоит из сильного пика с центром при $\hbar\omega_0 \approx 120$ мэВ и плеча справа, в сторону высоких энергий до 170 мэВ. Второй и третий диапазоны оптических колебаний атомов водорода, связанные с многофононным рассеянием нейтронов, имеют плавное распределение интенсивности и появляются при энергиях примерно в два и три раза превышающих энергию фундаментальной зоны.

Спектры НРН гидридов хрома обусловлены, в основном, неупругим рассеянием нейтронов на атомах водорода ($\sim \sigma_i/m_i$). Вклад атомов хрома (доля решётчных колебаний) менее 4% из-за массы ($m=52$, $\sigma=3,5$ барн) и аномально большого некогерентного сечения рассеяния (80 барн) для атомов водорода [74], и этот вклад σ уменьшается до 2×10^{-3} % в оптическом диапазоне из-за зависимости векторов поляризации соответствующих колебательных мод от массы. Поэтому спектры НРН гидридов хорошо отражают плотность колебательных состояний атомов водорода.

Как видно из рис. 3.5 спектр γ -CrH и, в меньшей степени, ε -CrH обнаруживают интенсивность рассеяния в диапазоне $40 < \hbar\omega < 90$ мэВ между зонами решётчных мод и оптических колебаний H. Это не характеристика гидридов и демонстрирует наличие примесей в наших образцах приготовленных электролизом CrO₃ в H₂SO₄. Присутствие малых количеств парамагнитных примесей (предположительно сульфатов Cr₂(SO₄)₃·nH₂O) в образцах γ -CrH и ε -CrH, приготовленных тем же методом, было обнаружено ранее с помощью измерений намагниченности [28].

Несмотря на примеси, решётчные части спектров НРН γ -CrH и ε -CrH могут быть достаточно достоверно восстановлены из экспериментальных спектров. Во-первых, эти части должны быть приблизительно одинаковы для обоих гидридов из-за почти одинакового расположения соседних атомов хрома в ГЦК и ГПУ модификациях CrH. Предполагая, что в образцах γ -CrH и ε -CrH один тип примесей, различие в их спектрах пропорционально спектру примесей

в диапазоне решёточных мод. Эта пропорциональность сохраняется также и при более высоких энергиях 40-90 мэВ, где интенсивность рассеяния от гидридов должна быть мала.

С учетом вышесказанного, разностный, примесный спектр был масштабирован и вычтен из экспериментальных спектров гидридов. Полученный в результате спектр решеточных мод (тонкая сплошная линия на рис. 3.5) имел удовлетворительную статистическую точность при $15 < \hbar\omega < 50$ меВ. Он был сглажен в этом диапазоне энергий, приравнен к нулю при более высоких энергиях и расширен в сторону более низких энергий используя Дебаевское приближение (квадратичная зависимость колебательной плотности состояний от частоты).

Полученный профиль показан толстой сплошной линией на вкладке рис. 3.5. Его двухпиковая форма в диапазоне решёточных мод типична для моногидридов с плотноупакованными подрешётками металла, например, γ -PdH [75] и γ -NiH [76]. По аналогии со спектром γ -PdH [75] пики при энергиях 25 и 33 мэВ на спектре гидридов хрома могут быть приписаны поперечным и продольным акустическим модам, соответственно. Высокоэнергетический край решёточных мод наблюдается при ~ 38 мэВ.

Спектр НРН образца γ -CrH был дополнительно измерен с большей статистической точностью в диапазоне энергий 40-400 мэВ при 5 К используя светосильный спектрометр IN1-BeF (рис. 3.6). Ранее [77] спектр НРН образца ϵ -CrH без примесей, синтезированного при высоком давлении водорода, был измерен на IN1-BeF при таких же условиях (рис. 3.7), и будет использован для сравнения фаз.

В отличие от времяпролётного спектрометра KDSOG-M, как было отмечено в разделе 2.2 гл. II, спектрометр IN1-BeF использует монохроматический пучок падающих нейтронов. Пучок содержит немного нейтронов с половинной длиной волны. В случае гидридов хрома двух- и трёх-фононное рассеяние $\lambda/2$ нейтронов даёт паразитный вклад в диапазоне

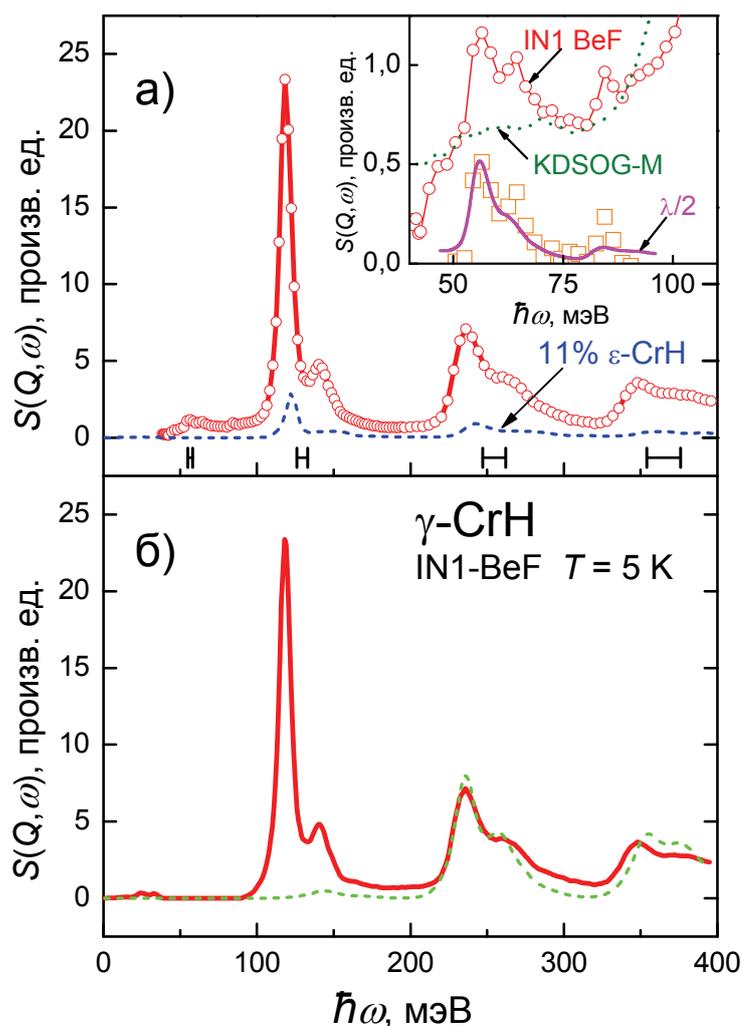


Рис. 3.6. Спектр НРН γ -CrH. Светлыми кружками, соединёнными сплошной линией, на (а) обозначен спектр порошкового образца γ -CrH, измеренный в течение 11 часов при 5 К на спектрометре IN1-BeF. Пунктирной линией обозначен вклад 11 мольных % ϵ -CrH в образце. Горизонтальными отрезками обозначено разрешение по энергии. Светлыми квадратиками на вставке показана разность между спектрами образца γ -CrH, измеренного на спектрометре IN1-BeF (светлые кружки) и на спектрометре KDSOG-M (пунктирная кривая). Толстой сплошной линией на вставке показан вычисленный вклад нейтронов с половинной длиной волны. Сплошной линией на (б) показана сумма решёточной части спектра со вставки рис. 3.5 ($\hbar\omega < 40$ меВ) и оптической части с (а) после вычитания вклада 11 мольных % ϵ -CrH ($\hbar\omega > 90$ меВ). Пунктирной линией на (б) показан вычисленный вклад многофононного рассеяния.

40-90 мэВ, как показано на вставках к рис. 3.6 и 3.7 толстыми сплошными линиями. Как видно на вкладке к рис. 3.6 такая линия хорошо описывает разницу между спектрами образца γ -CrH измеренного на спектрометре KDSOG-M и на спектрометре IN1-BeF. Спектр образца ϵ -CrH, измеренный

много лет назад [77], имеет некоторую дополнительную интенсивность рассеяния в диапазоне 40-90 мэВ (см. вставку рис. 3.7) наряду с вкладом $\lambda/2$, но

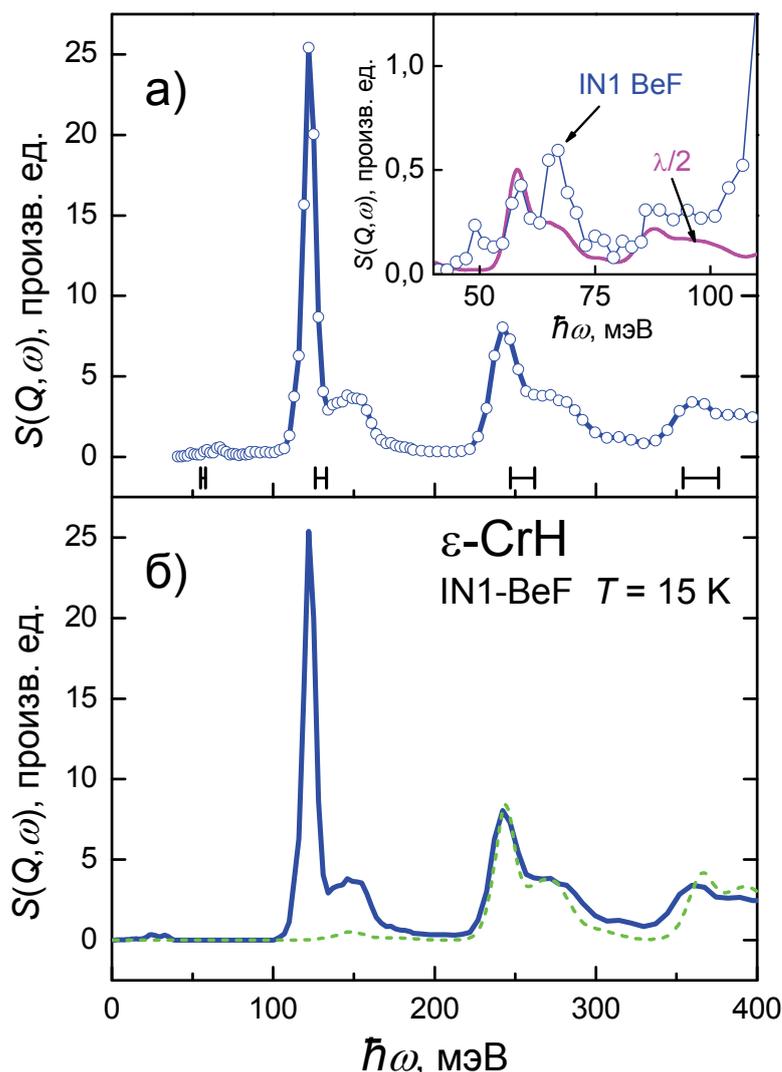


Рис. 3.7. Спектр НРН ϵ -CrH. Незакрашенными кругами соединёнными сплошной линией на (а) показан спектр порошкового образца ϵ -CrH измеренный при 15 К на спектрометре IN1-BeF [77]. Толстой сплошной линией на вставке показан вычисленный вклад $\lambda/2$ нейтронов. Сплошная кривая на (б) – это сумма решёточной части спектра, показанного толстой сплошной линией на вставке рис. 3.5 ($\hbar\omega < 40$ меВ), и оптической части из (а) ($\hbar\omega > 100$ меВ). Пунктирной кривой на (б) показан вычисленный многофононный вклад.

эта дополнительная интенсивность также мала и, предположительно, также обусловлена методикой.

Поэтому мы приходим к заключению, что спектры НРН обоих, γ -CrH и ϵ -CrH, гидридов в диапазоне энергий 0-90 мэВ лучше всего описываются профилем, который показан на вкладке рис. 3.5 толстой сплошной линией и

имеет нулевую интенсивность при энергиях от 40 до 90 мэВ. Спектр НРН ε -CrH, состоящий из этого профиля при $\hbar\omega \leq 90$ меВ и экспериментального спектра НРН $S(Q, \omega)_\varepsilon$ образца ε -CrH измеренного на IN1-BeF при более высоких энергиях, показан на рис. 3.7(б) сплошной линией. Спектр НРН γ -CrH, показанный сплошной линией на рис. 3.6(б), состоит из вышеуказанного профиля при $\hbar\omega \leq 90$ меВ и разностного спектра $[0.97S(Q, \omega)_\gamma - 0.11S(Q, \omega)_\varepsilon]/0.86$ при более высоких энергиях. $S(Q, \omega)_\gamma$ – это спектр НРН образца γ -CrH измеренный на IN1-BeF, а разностный спектр учитывает наличие 11 мольных % ε -CrH в этом образце.

Для спектров НРН гидридов γ -CrH и ε -CrH, показанных на рис. 3.6(б) и 3.7(б), соответственно, вклад многофононного рассеяния нейтронов (МФРН) был вычислен в изотропном гармоническом приближении методом итераций [76]. Процедура вычисления состояла из выделения из общего спектра однофононного вклада в интервале 0-180 мэВ и n -кратной свёртки его на себя (или $n-i$ и нижнего i уровня) для получения всех вкладов n -ого многофононного рассеяния. Вычисленные спектры МФРН показаны на рис. 3.6(б) и 3.7(б) пунктирными кривыми. Как можно видеть на рисунках, МФРН добавляет небольшую интенсивность к плечу главного оптического пика и довольно хорошо описывает основные особенности экспериментальных спектров при энергиях выше 180 мэВ.

Однофононные оптические спектры гидридов γ -CrH и ε -CrH, полученные вычитанием вычисленных спектров МФРН из экспериментальных данных IN1-BeF, показаны на рис. 3.8. Плечо главного пика со стороны высоких энергий отчётливо видно на каждом спектре. Такое плечо характерно для колебательных спектров для всех гидридов переходных металлов VI-VIII групп, изученных ранее. Основываясь на результатах для дейтерида палладия [78], главный пик обычно приписывают почти бездисперсионным поперечным оптическим модам, тогда как предполагают, что плечо происходит от

продольных оптических мод, проявляющих значительную дисперсию из-за дальнедействующих отталкивающих Н-Н взаимодействий.

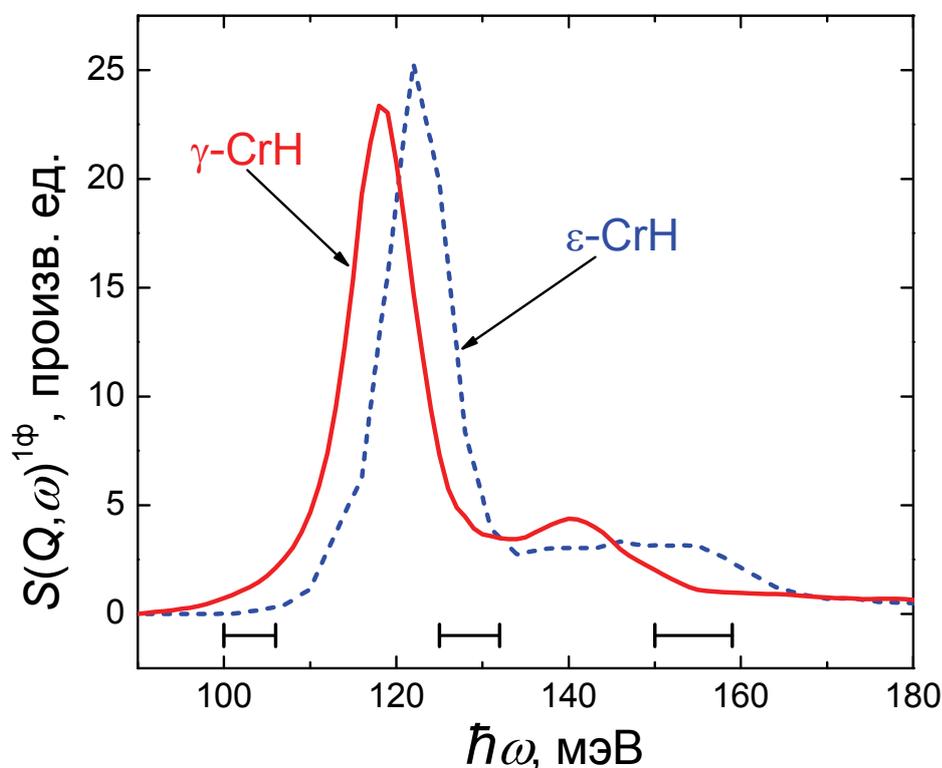


Рис. 3.8. Однофононные оптические спектры γ -CrH (сплошная линия) и ϵ -CrH (пунктирная линия). Горизонтальными отрезками показано разрешение по энергии спектрометра IN1-BeF.

Как видно на рис. 3.8 главный оптический пик имеет центр при $\hbar\omega_0 = 118$ мэВ на спектре для γ -CrH и при $\hbar\omega_0 = 122$ мэВ на спектре для ϵ -CrH. Оба пика имеют полную ширину на половине высоты (FWHM) около 9 мэВ, которая практически совпадает с разрешением $\Delta \approx 8$ мэВ спектрометра IN1-BeF в этом энергетическом диапазоне. Одинаковая точность этих и других особенностей оптических спектров γ -CrH и ϵ -CrH предполагает одинаковую степень их гомогенности и кристалличности. Вместе с результатами по ЯМР, полученными ранее для образцов γ -CrH и ϵ -CrH, приготовленных электролитическим методом [28], это также предполагает, что примеси, имеющиеся в нашем образце γ -CrH, приготовленном электролитическим

методом, образуют изолированные включения, не взаимодействующие с гидридной фазой.

Энергия $\hbar\omega_0$ главного оптического (водородного) пика на спектрах НРН моногидридов $3d$ -металлов, изученных ранее, монотонно увеличивается с уменьшением атомного номера переходного металла. Построенные как функции минимального расстояния водород-металл R (рис. 3.9), эти значения

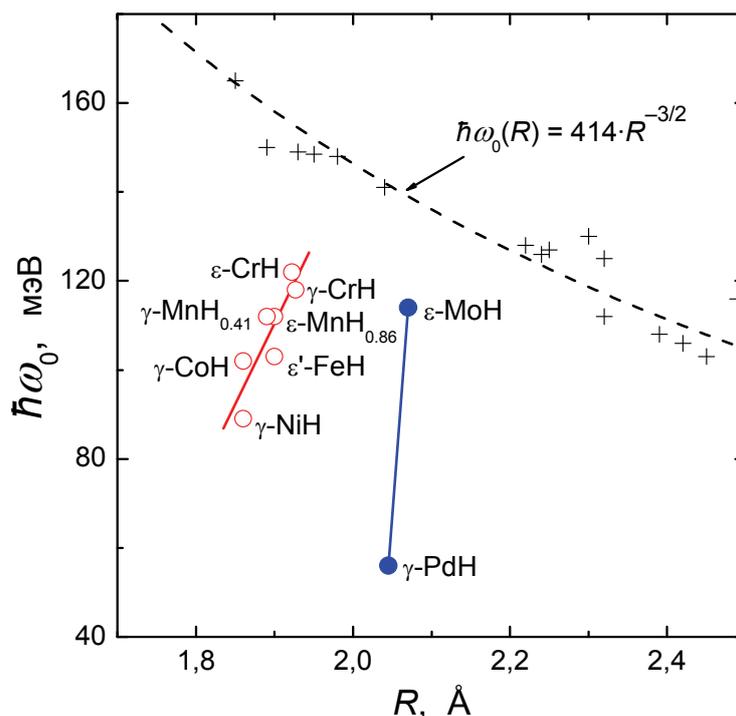


Рис. 3.9. Энергия главного оптического водородного пика $\hbar\omega_0$ как функция наименьшего расстояния водород-металл R для различных дигидридов со структурой типа флюорита (крестики) [35] и для моногидридов $3d$ -металлов (красные кружочки) и $4d$ -металлов (синие кружочки) (см. [3] для ссылок и обсуждения; точка для γ -CoH из самой поздней работы [36]). Пунктирной линией показана подгонка данных для дигидридов методом наименьших квадратов.

$\hbar\omega_0$ ложатся на одну и примерно линейную зависимость, не смотря на тип плотноупакованной металлической подрешётки: ГЦК (γ), ГПУ (ϵ), ДГПУ (ϵ'). Результаты НРН для двух различных модификаций гидрода хрома, γ -CrH и ϵ -CrH, с одинаковым составом и близкими значениями R подтверждают общность этого наблюдения. Как видно из рис. 3.9, точки для γ -CrH и ϵ -CrH на самом деле близко расположены друг к другу и хорошо согласуются с зависимостью $\hbar\omega_0(R)$ для других моногидридов $3d$ -металлов. Более того,

немного меньшее значение $\hbar\omega_0$ для γ -CrH может быть объяснено (по крайней мере, частично) большими межатомными расстояниями R в этом гидриде, приводящими к более слабому межатомному взаимодействию. А именно, $R = a/2 = 1.927 \text{ \AA}$ для γ -CrH и $R = \sqrt{a^2/3 + c^2/16} = 1.922 \text{ \AA}$ для ϵ -CrH.

Независимость значений $\hbar\omega_0$ от кристаллической структуры предполагает, что положение главного оптического пика в моногидридах полностью определяется взаимодействием H с ближайшими атомами металла, т.к. расположение атомов в более отдалённых координационных сферах в ГЦК и ГПУ гидридах значительно отличается.

Другая важная особенность зависимости $\hbar\omega_0(R)$ для моногидридов $3d$ -металлов и, наиболее вероятно, для $4d$ -металлов заключается в резком увеличении $\hbar\omega_0$ с увеличением R . Это кардинально отличается от поведения зависимости $\hbar\omega_0(R)$ [35] для дигидридов со структурой типа флюорита, т.е. в случае тетраэдрического заполнения водородом ГЦК структуры металла. Как было отмечено в главе I, в ГЦК дигидридах различных металлов (переходных d -металлов, редкоземельных и даже щёлочноземельных металлов) энергия главного оптического водородного пика монотонно уменьшается с увеличением R и подчиняется зависимости $\hbar\omega_0 \propto R^{-3/2}$, построенной пунктирной линией на рис. 3.9. При этом множители, получающиеся для зависимости $\hbar\omega_0 \propto R^{-3/2}$, общие для всех дигидридов со структурой типа флюорита, до сих пор не очень понятны [35] [79] [80]. Здесь можно сказать только, что увеличение R как такового должно приводить к уменьшению силы межатомного взаимодействия в гидриде и, поэтому, должно уменьшать $\hbar\omega_0$. Противоположное поведение значений $\hbar\omega_0(R)$ у моногидридов с увеличением R и, соответственно, с уменьшением атомного номера переходного металла указывает на значительное усиление взаимодействия водород-металл в ряду $3d$ -металлов Ni→Co→Fe→Mn→Cr а также $4d$ -металлов Pd→Mo. Этот эффект согласуется с результатами первопринципных расчётов [81], [82] предсказывающих монотонное увеличение крутизны потенциала для водорода,

находящегося в междоузельных позициях переходных металлов, справа налево в периодической таблице вследствие менее эффективного экранирования зарядов ионного ядра уменьшающимся числом валентных электронов.

Итак, фазы ГЦК (γ) CrH и ГПУ (ϵ) CrH приготовленные электролитическим методом имеют неплохую гомогенность и кристалличность по сравнению с образцами ϵ -CrH полученными адсорбцией из газовой фазы при высоком давлении. В образцах, полученных электролитическим методом, было небольшое количество парамагнитной примеси (предположительно сульфаты хрома), которая проявлялась только в появлении дополнительного фона небольшой интенсивности на спектрах НРН при энергиях ниже фундаментальной оптической зоны.

Данные исследования дифракции нейтронов, а также полученные ранее [28] данные по ЯМР для образцов γ -CrH и ϵ -CrH, приготовленных с помощью электрохимии, показали, что они не обладают магнитным порядком вплоть до гелиевых температур. Это позволило нам завершить построение кривых Слэтера-Полинга для ГЦК и ГПУ $3d$ -сплавов на всём диапазоне электронных концентраций, где они обладают магнитным порядком (рис. 3.4).

Исследование спектров НРН γ -CrH и ϵ -CrH показало, что энергии $\hbar\omega_0$ их главных пиков фундаментальных зон оптических колебаний атомов водорода приблизительно совпадают. Этот результат для двух модификаций гидридов хрома, имеющих одинаковый состав и почти равные межатомные расстояния R водород-металл, хорошо подтверждает гипотезу [3], что значения $\hbar\omega_0(R)$ для всех плотноупакованных моногидридов $3d$ -металлов ложатся на единую и приблизительно линейную зависимость независимо от структуры металлической подрешётки (рис. 3.9). Это, в частности, предполагает, что положение главного оптического пика в таких моногибридах определяется взаимодействием атомов Н с ближайшими атомами металла и сильным эффектом экранировки этого взаимодействия электронной подсистемой.

ГЛАВА IV. Нейтронная спектроскопия α -модификаций AlH_3 и AlD_3

В этой главе приведены экспериментальные результаты по нейтронной спектроскопии α - AlH_3 и α - AlD_3 . В частности, проведено тщательное исследование в области больших переданных энергий и точно определена высокоэнергетическая область растягивающих оптических колебаний атомов водорода. Анализ полученных данных позволил выявить гармоничность колебательных спектров по отношению к изотопному замещению H на D, а также восстановить распределение плотности фононных состояний в α модификациях AlH_3 и AlD_3 . Для AlD_3 были определены дефектные моды 1.5% примесных атомов водорода.

Как отмечалось в главе I, динамика решетки α - AlH_3 ранее изучалась методом НРН [54] с помощью нейтронного спектрометра обратной геометрии TFXA в Резерфордской лаборатории, Англия, см. рис. 1.14.

При переданных энергиях ниже 150 мэВ измеренный спектр четко разделяется на полосу решеточных колебаний с $\hbar\omega < 42$ мэВ и оптическую полосу в интервале 60–130 мэВ. А при переданных энергиях выше 150 мэВ, как оказалось, интенсивность однофононного рассеяния нейтронов сильно подавлена и не может быть достоверно отделена от интенсивного многофононного вклада. Это было результатом двойного эффекта. С одной стороны – (типично для молекулярных кристаллов) как увеличением среднеквадратичного отклонения $\langle u^2 \rangle$ атомов H и, соответственно, теплового фактора Дебая-Валлера $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)$, так и усилением взаимодействия фононов и, как следствие, ростом многофононного рассеяния. С другой стороны – воздействие этих факторов (атрибутов объекта) было усилено использованием больших переданных импульсов Q при высоких переданных энергиях, что присуще спектрометрам с обратной геометрией, которые имеют малую конечную энергию регистрации нейтронов (около 4 мэВ).

Поэтому для детального исследование спектра НРН α -AlH₃ в области переданных энергий 150-315 мэВ мы использовали спектрометр прямой геометрии HRMECS [70], у которого Q^2 в этом интервале энергий меньше примерно в пять раз по сравнению со спектрометром обратной геометрии TFXA, использованным для измерений в работе [54]. При большой величине среднеквадратичного отклонения $\langle u^2 \rangle$ атомов Н, это увеличивает относительный вклад однофононного рассеяния, что позволило нам аккуратно выделить новую область растягивающих Al-H мод. Спектры НРН α -AlH₃ при 9 и 291 К и α -AlD₃ при 9 К также были измерены на спектрометре обратной геометрии NERA-PR. Цель этих измерений состояла, главным образом, в исследовании гармоничности спектра AlH₃ и воспроизводимости его тонкой структуры при переданных энергиях ниже 150 мэВ.

4.1 Низкоэнергетические решеточные моды. Исследования с помощью нейтронного спектрометра NERA-PR обратной геометрии.

По сравнению с измерениями на спектрометре TFXA [54], спектры $G(E)$ AlH₃, измеренные на спектрометре NARA-PR, имеют немного меньшее разрешение по энергии, но намного лучшую статистическую точность при переданных энергиях $5 < E < 130$ мэВ. При более высоких энергиях статистическая точность и разрешение данных, полученных на NERA-PR значительно меньше. При энергиях ниже 5 мэВ спектры, полученные на NERA-PR, часто имеют паразитную интенсивность.

Экспериментальные спектры $G(E)$ образцов α -AlH₃ и α -AlD₃, измеренные с помощью спектрометра NARA-PR, показаны на рис. 4.1 и 4.2(a), соответственно. Спектры обоих образцов, и α -AlH₃, и α -AlD₃, представляют главным образом неупругое рассеяние нейтронов на атомах Н и D, соответственно, потому что атомы Al имеют меньшее некогерентное (σ^{inc}), когерентное (σ^{coh}) и общее (σ^{tot}) сечение рассеяния нейтронов. А именно,

$\sigma_{Al}^{inc} = 0.01 b$, $\sigma_{Al}^{coh} = 1.49 b$ и $\sigma_{Al}^{tot} = 1.50 b$, тогда как $\sigma_H^{inc} = 80.26 b$, $\sigma_H^{coh} = 1.76 b$ и $\sigma_H^{tot} = 82.02 b$ для водорода и $\sigma_D^{inc} = 2.05 b$, $\sigma_D^{coh} = 5.59 b$ и $\sigma_D^{tot} = 7.64 b$ для дейтерия [74]. Вдобавок, количество атомов H(D) в AlH_3 (AlD_3) в три раза больше, чем атомов Al.

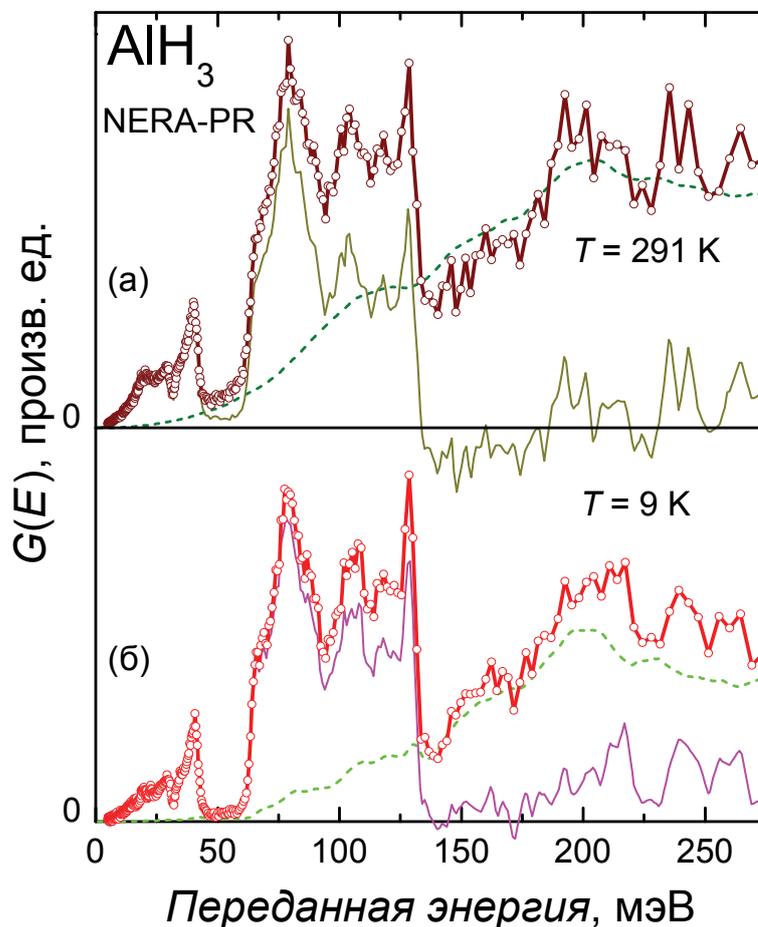


Рис.4.1. Обобщённая плотность колебательных состояний $G(E)$ α - AlH_3 измеренная при (а) 291 К и (б) 9 К на спектрометре NERA-PR. Незакрашенными кружками, соединёнными сплошными линиями, показаны экспериментальные данные. Пунктиром показаны вычисленные многофононные вклады. Тонкими сплошными линиями показаны однофононные спектры, полученные вычитанием многофононного вклада из соответствующих экспериментальных данных.

При переданных энергиях до 135 мэВ однофононный спектр AlH_3 , измеренный при 9 К (рис. 4.1(б)), хорошо воспроизводит форму и положение каждой основной особенности спектра, измеренного при 25 К в работе [54], кроме расщепления пикообразной особенности при 118 мэВ. Вероятнее всего, особенность в работе [54] выглядит расщеплённой из-за недостаточной статистической точности.

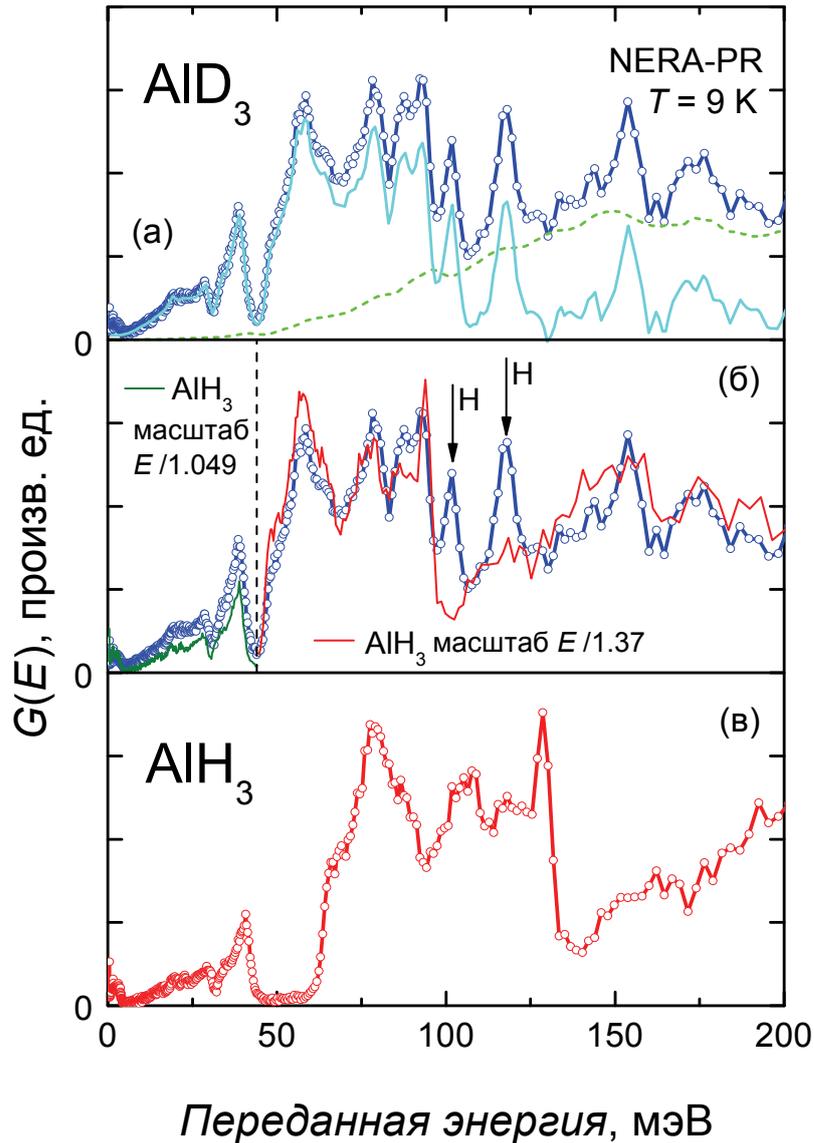


Рис.4.2. Обобщённые плотности колебательных состояний $G(E)$ AlD_3 и AlH_3 , измеренные при 9 К на спектрометре NERA-PR. (а) Незакрашенными кружками соединёнными сплошными линиями показаны экспериментальные данные для AlD_3 . Пунктиром показан рассчитанный многофононный вклад. Тонкой сплошной линией показан разностный спектр (однофононный вклад). (б) Экспериментальная $G(E)$ для AlD_3 из (а) по сравнению с экспериментальной $G(E)$ AlH_3 из (в), построенной тонкой сплошной кривой как функция $E/1.049 \approx E/\sqrt{m_{\text{AlD}_3}/m_{\text{AlH}_3}}$ при $E < 44$ мэВ и как функция $E/1.37 \approx E/\sqrt{m_D/m_H}$ при $E > 44$ мэВ. Вертикальными стрелками показаны положения двух пиков локальных колебательных мод примеси Н в образце AlD_3 .

После отогрева образца AlH_3 до температуры 291 К форма и положение основных особенностей не изменяются (рис. 4.1(а)). Это означает, что

соответствующие колебательные моды хорошо подчиняются гармоническому поведению при температурах, по крайней мере, до 291 К.

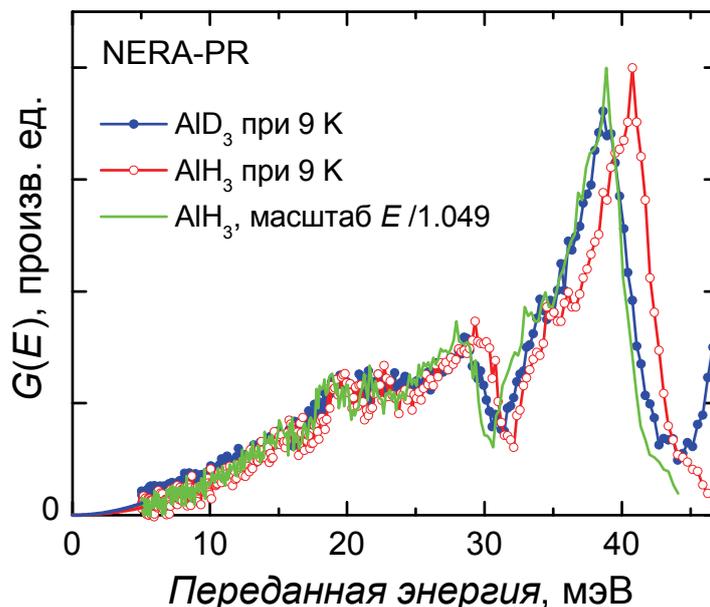


Рис.4.3. Экспериментальные спектры $G(E)$ AlD_3 (синие кружочки) и AlH_3 (красные кружочки) и спектр AlH_3 построенный как функция $E/1.049 \approx E/\sqrt{m_{\text{AlD}_3}/m_{\text{AlH}_3}}$ (зелёная сплошная линия без кружков). Масштабированный спектр AlH_3 нормализован так, чтобы иметь одинаковую со спектром AlD_3 площадь. Недостовверные участки экспериментальных спектров при $E < 5$ мэВ интерполированы Дебаевским приближением $G(E) \propto E^2$.

Спектр $G(E)$ образца AlD_3 (рис. 4.2(а)) более сложный из-за наличия 1.5% примеси водорода. Для изоляции вклада примеси и исследования гармоничности спектра по отношению к изотропному замещению D на H, была проведена подгонка спектра AlD_3 к экспериментальному спектру AlH_3 , масштабированному вдоль оси E (рис. 4.2(б)).

Гармоническое изотропное поведение предполагает обратную пропорциональность между колебательной энергией E и квадратным корнем из массы m (или моментом инерции) колеблющихся блоков. Спектр AlH_3 при $E < 42$ мэВ происходит от трансляционных колебаний блоков $\text{Al}(\text{H}_{1/2})_6$ кристаллической структуры [54] [56] [39]. Как показано на рис. 4.2(б) и более детально на рис. 4.3 эта низкоэнергетическая часть спектра AlH_3 , построенная как функция $E/\sqrt{m_{\text{AlD}_3}/m_{\text{AlH}_3}} \approx E/\sqrt{33/30} \approx E/1.049$, хорошо описывает

трансляционные колебания $\text{Al}(\text{D}_{1/2})_6$ блоков в спектре AlD_3 . Коэффициент масштабирования для оптических колебаний водорода должен быть близок к $\sqrt{m_D/m_H} \approx \sqrt{2} \approx 1.41$. Как видно из рис. 4.2(б), высокоэнергетическая часть спектра AlH_3 при $E > 60$ мэВ, построенная как функция $E/1.37 \approx E/\sqrt{2}$, довольно хорошо воспроизводит энергетический интервал 46-96 мэВ зоны оптических колебаний D и её четырёх пиковую структуру, а также распределение интенсивности при $E > 130$ мэВ на спектре AlD_3 . Отклонение коэффициента масштабирования от $\sqrt{2}$ может частично происходить из-за больших межатомных сил в AlD_3 по сравнению с AlH_3 вследствие меньших межатомных расстояний (параметры решётки для дейтерида $a = 4.431 \text{ \AA}$, $c = 11.774 \text{ \AA}$ и $a = 4.449 \text{ \AA}$, $c = 11.804 \text{ \AA}$ для гидрида [46]).

Два пика при 101.5 и 117.5 мэВ, отмеченные стрелками на спектре AlD_3 на рис. 4.2(б), могут быть приписаны локальным дефектным модам примеси водорода в исследуемом образце AlD_3 . Действительно, 1.5% атомов H в этом образце не могут образовать макроскопических частиц AlH_3 , иначе бы появилась оптическая зона колебаний H, находящаяся в диапазоне от 60 до 135 мэВ (рис. 4.2(в)), и наложилась бы на зону оптических колебаний D, чего не наблюдается на самом деле. Предполагая хаотическое распределение 1.5% атомов H по кристаллографически эквивалентным позициям, занятым атомами D и H в образце AlD_3 , среднее расстояние между ближайшими атомами H должно быть большое и взаимодействие между ними должно быть мало. Поэтому каждый атом H будет колебаться почти независимо от других, образуя три локальные дефектные моды: одну моду вдоль связи Al-H (высокочастотная растягивающая мода) и две моды в поперечных направлениях (низкочастотные изгибающие моды). Пики на 101.5 и 117.5 мэВ лежат в диапазоне 60-135 мэВ мод изгиба связи H-Al-H и могут быть приписаны поперечным дефектным модам.

Здесь стоит отметить, что наличие 1.5% хаотически распределённых атомов Н в образце AlD_3 не может значительно влиять на спектр низкоэнергетических трансляционных колебаний блоков $\text{Al}(\text{D}_{1/2})_6$ (рис. 4.3), из-за резкого уменьшения – до $0.015^6 \approx 10^{-11}$ для конфигурации $\text{Al}(\text{H}_{1/2})_6$ – вероятности для атомов Al иметь большее количество соседей Н.

4.2 Оптическая полоса высокоэнергетических растягивающих колебаний.

Исследования с помощью нейтронного спектрометра HRMECS прямой геометрии.

На рис. 4.4 показаны спектры $S(Q, E)$ AlH_3 измеренные при 10 К на спектрометре HRMECS [70] при использовании нейтронов с начальными энергиями $E_i = 200$ и 355 мэВ. На спектре с $E_i = 355$ мэВ, полученном при

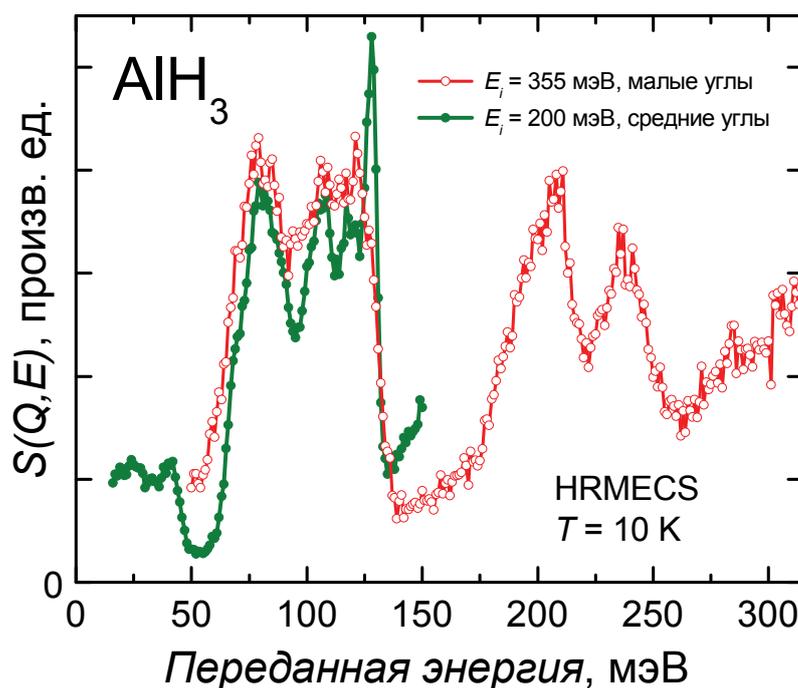


Рис. 4.4. Динамический структурный фактор $S(Q, E)$ AlH_3 измеренный при 10 К на спектрометре HRMECS [70] при использовании нейтронов с начальными энергиями $E_i = 200$ мэВ (данные суммированы по средним углам рассеяния $28^\circ - 63^\circ$) и $E_i = 355$ мэВ (суммирование по малым углам от -20° до -6° и от $+6^\circ$ до $+20^\circ$). Пунктиром показан многофононный вклад для спектра с $E_i = 355$ мэВ вычисленный с использованием результатов, полученных при $E_i = 50$ мэВ и $E_i = 200$ мэВ, для построения зависимости при переданных импульсах ниже 135 мэВ.

малых углах рассеяния и, следовательно, малых переданных импульсах, отчётливо видны два интенсивных и хорошо разрешённых пика с центрами при 204 и 238 мэВ. Появление двух пиков и их положения хорошо согласуются с теоретическими предсказаниями [55] [56] для оптической зоны растягивающих мод атомов Н в Al-H связи.

Пики 204 и 238 мэВ находятся глубоко в зоне многофононного рассеяния нейтронов. Чтобы доказать, что эти пики происходят от однофононного

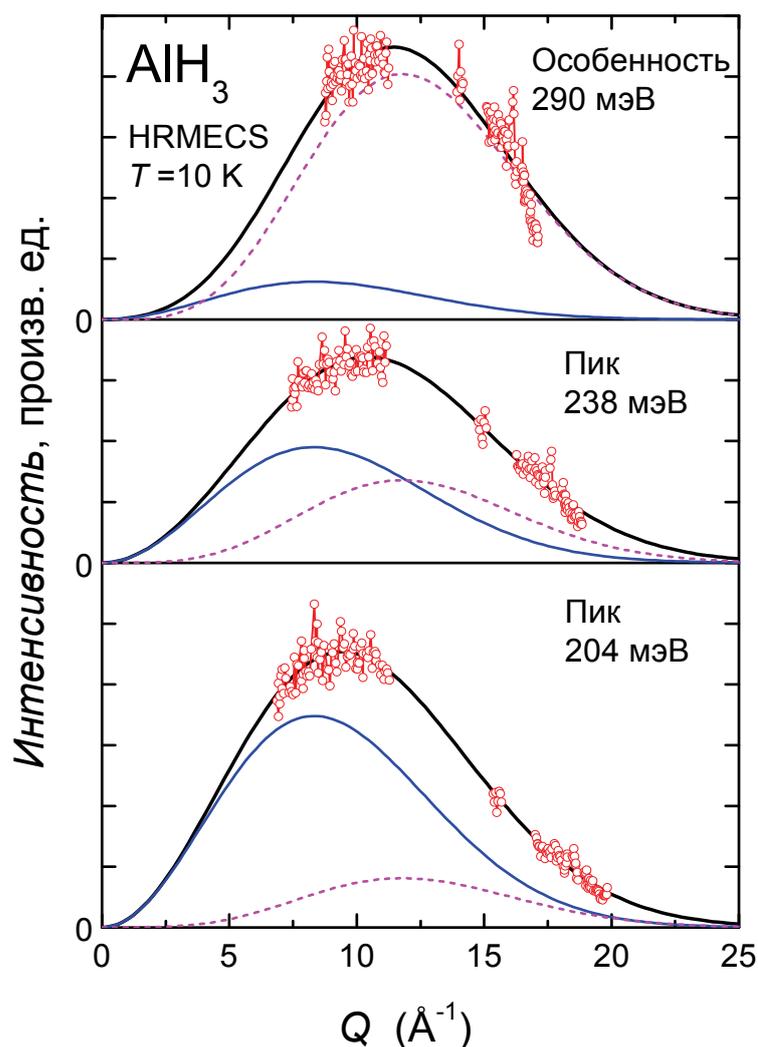


Рис. 4.5. Интегральные интенсивности пиков при 204 и 238 мэВ и область спектра в районе 290 мэВ на спектре $S(Q,E)$ AlH_3 (см. рис. 4.4) построенные как функции переданного нейтрону импульса. Красными кружочками показаны экспериментальные данные, собранные при 10 К на спектрометре HRMECS [70]. Сплошными линиями показаны подгонки каждого участка экспериментального спектра как сумма однофононного (синяя сплошная линия) и двухфононного (пунктирная линия) вкладов в рассеяние, подсчитанных с использованием уравнения (4.1).

рассеяния нейтронов мы проанализировали зависимости рассеянной интенсивности, проинтегрированной в окрестности (± 20 мэВ) максимумов пиков и, для сравнения, в районе соседней точки (290 мэВ), от переданного импульса (рис. 4.5).

Каждая зависимость подгонялась кривой

$$I(Q) = (aQ^2 + bQ^4)\exp(-cQ^2) \quad (4.1)$$

где a , b и c – подгоночные параметры. Коэффициенты aQ^2 и bQ^4 характеризуют, соответственно, вклады однофононного и двухфононного рассеяния. Как видно на рис. 4.5, однофононный вклад доминирует в интенсивностях обоих экспериментальных пиков.

Спектр AlH_3 , измеренный на HRMECS [70] при $E_i = 200$ мэВ (рис. 4.4), воспроизводит каждую деталь оптической зоны изгибающих мод H в диапазоне 60-135 мэВ спектра, измеренного на NERA-PR (рис. 4.1(б)). Форма и ширина этой зоны на спектре, полученном на HRMECS [70] при $E_i = 355$ мэВ, описывается менее точно, т.к. разрешение по энергии ниже, но высокоэнергетический край по-прежнему определён корректно (рис. 4.4). Чтобы выявить более высокоэнергетическую оптическую зону растягивающих мод атомов D на спектре AlD_3 , измеренном на NERA-PR (рис. 4.2(а)), мы подогнали его к спектру AlH_3 , измеренному на HRMECS [70] (рис. 4.4, кривая для $E_i = 355$ мэВ), переведённому в $G(E)$ и масштабированному по оси E так, чтобы высокоэнергетические края зоны изгибающих мод около 96 мэВ совпадали. Результат подгонки представлен на рис. 4.6. Оптимальный коэффициент масштабирования 1.35 близок к значению 1.37, использованному для подгонки оптической части спектра AlD_3 со спектром AlH_3 , полученном на NERA-PR (рис. 4.2(б)).

Как видно из рис. 4.6 пики возле 154 и 175 мэВ на спектре AlD_3 определённо произошли от растягивающих мод. Эти пики лучше видны на спектре AlD_3 , чем на спектре AlH_3 , измеренном на том же спектрометре NERA-

PR, из-за меньшего действия фактора Дебая-Валлера $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)$, потому что среднеквадратичное смещение $\langle u^2 \rangle$ более тяжёлых атомов D меньше.

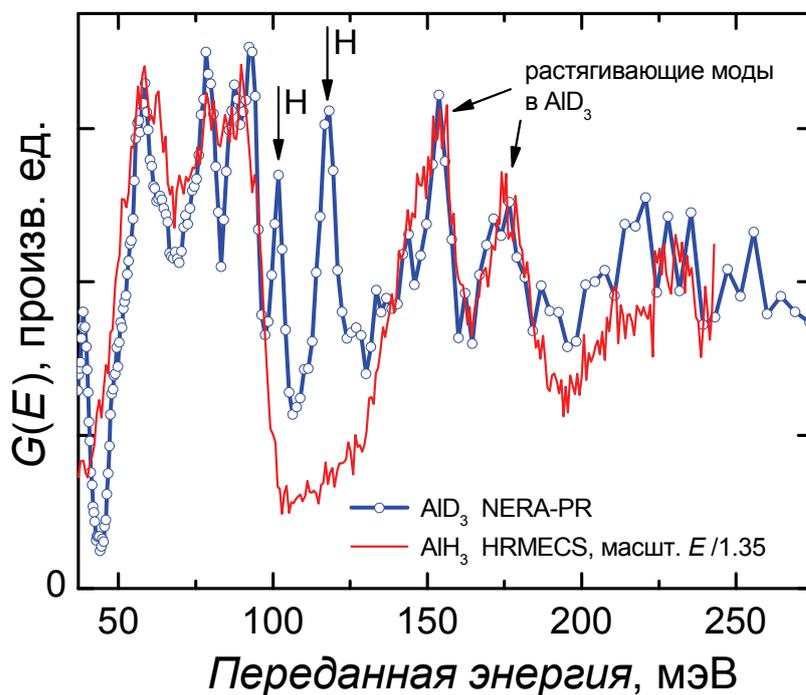


Рис. 4.6. Экспериментальный спектр $G(E)$ AlD_3 , измеренный при 9 К на NERA-PR (синие кружочки, соединённые толстой синей линией) и AlH_3 , измеренный при 10 К на HRMECS [70] и построенный как функция $E = E/1.35$ (красная сплошная линия). Двумя вертикальными стрелками показаны пики примеси Н в образце AlD_3 .

4.3 Анализ локальных колебаний примесных атомов Н в образце AlD_3 .

Подгонка экспериментального спектра $G(E)$ AlD_3 масштабированными спектрами AlH_3 , измеренными на NERA-PR (рис. 4.2(б)) и HRMECS [70] (рис. 4.6) показала, появление двух пиков, расположенных на 101.5 и 117.5 мэВ и происходящих от колебаний 1.5% примесных атомов водорода, содержащихся в изучаемом образце AlD_3 . Для того чтобы подтвердить, что эти два пика возникли из-за локальных поперечных мод Н дефектов и что эти дефекты не нарушают распределение фононной плотности в диапазонах оптических зон AlD_3 , мы провели симуляции динамики решётки экспериментальных спектров образцов AlD_3 и AlH_3 , измеренных на NERA-PR.

Дефектные моды водорода ранее наблюдались и были изучены с помощью НРН в некоторых дейтеридах металлов, например $\text{PdD}_{0.125}\text{H}_{0.005}$ [83] и $\beta\text{-YD}_{2-x}\text{H}_x$ [84]. Во всех этих дейтеридах атомы Н занимали позиции кубической симметрии, что порождало трёхкратно вырожденную колебательную моду. В таком дейтериде как AlD_3 , с более низкой симметрией позиций D, которые частично заняты атомами примеси Н, изолированный Н дефект имеет три невырожденные нормальные колебательные моды с тремя различными энергиями. Несмотря на отсутствие трансляционной симметрии, динамика решётки такого изотопно-разбавленного твёрдого раствора может быть точно рассчитана традиционными методами, развитыми для периодических структур. Обычно проблема решена для периодической структуры, в которой один атом примеси помещён в элементарной ячейке дейтерида и ячейка выбрана достаточно большой, чтобы пренебречь взаимодействием между примесными атомами в различных ячейках. Если Н-Н взаимодействие слабое, достаточно хорошее решение может быть получено для конечной концентрации Н дефектов, при использовании меньшей элементарной ячейки. Например, модель Борна-Кармана была успешно применена [85] для подсчёта дефектных мод Н в D_2O льде Ih при расположении одного атома Н в стандартной элементарной ячейке льда Ih, состоящей из четырёх молекул тяжёлой воды, что соответствовало составу $\text{D}_7\text{H}\text{O}_4$.

Модель Борна-Кармана была применена для определения динамики решётки чистых AlH_3 и AlD_3 , используя уменьшенную элементарную ячейку, содержащую 3 формульные единицы, и динамику решётки соединения $\text{Al}_3\text{D}_8\text{H}$ с одним атомом D, заменённым на атом Н в этой же уменьшенной элементарной ячейке. Расчёт показал, что наличие одного атома Н (11.1% примеси) в элементарной ячейке $\text{Al}_3\text{D}_8\text{H}$ не приводит к каким-либо значительным изменениям в плотности фононных состояний остальных восьми атомов D по сравнению со случаем чистого AlD_3 . Поэтому был сделан вывод, что вклады от колебаний атомов Н и D аддитивны при концентрации Н как

минимум до 11%. Таким образом, был построен фононный спектр исследуемого образца AlD_3 , содержащего 1.5% примеси Н, используя вклады Н и D, вычисленные для соединения Al_3D_8H , и беря их в соответствующей пропорции.

Расчеты динамики решётки были проведены с помощью программы UNISOFT [86]. Учитывались только продольные центральные силы между ближайшими атомами. Н-Н взаимодействием в симулируемом соединении Al_3D_8H пренебрегали, предполагая большое среднее расстояние между ближайшими атомами примеси Н. Все другие продольные силовые константы служили подгоночными параметрами.

Обобщённая плотность фононных состояний вычислялась как сумма частичных плотностей:

$$G_i(\omega) = \frac{f_i \sigma_i^{tot}}{3Nm_i} \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) \sum_{j,q} |e(i|qj)|^2 \delta[E - E_i(q)], \quad (4.2)$$

где $E_i(\mathbf{q})$ и $\mathbf{e}(i|qj)$ – собственные значения и собственные векторы динамической матрицы, соответствующей фононному состоянию $\mathbf{q}j$, тогда как m_i , σ_i^{tot} и f_i – масса, общее сечение рассеяния нейтронов и концентрация атомов i . Суммирование в Ур.4.2 идёт по $N=1000$ точкам в \mathbf{q} пространстве, однородно распределённым по уменьшенной зоне Бриллюэна. Вычисленный спектр был свёрнут с функцией разрешения NERA-PR и затем сравнивался с соответствующим экспериментальным однофононным спектром. Подгоночные параметры затем оптимизировались методом проб и ошибок так, чтобы воспроизвести высокоэнергетический край экспериментальной зоны решёточных колебаний, а также низкоэнергетический и высокоэнергетический края нижней оптической зоны изгибающих мод.

На рис. 4.7 показаны вычисленные спектры вместе с экспериментальными. Оптимальные значения силовых констант представлены в таблице 4.1.

Как можно видеть, модель даёт удовлетворительную подгонку зоны решёточных колебаний и нижней оптической зоны на спектрах обоих образцов,

Таблица 4.1. Продольные силовые константы L (в Н/м), использованные в расчетах по модели Борна-Кармана.

Реальный образец	Состав в расчётах	$L(\text{Al-Al})$	$L(\text{Al-H})$	$L(\text{Al-D})$	$L(\text{H-H})$	$L(\text{D-D})$	$L(\text{H-D})$
AlH_3	AlH_3	24	90	–	8.4	–	–
AlD_3	$\text{AlD}_{2.955}\text{H}_{0.045}$	24	103	106	0	8.84	8.2

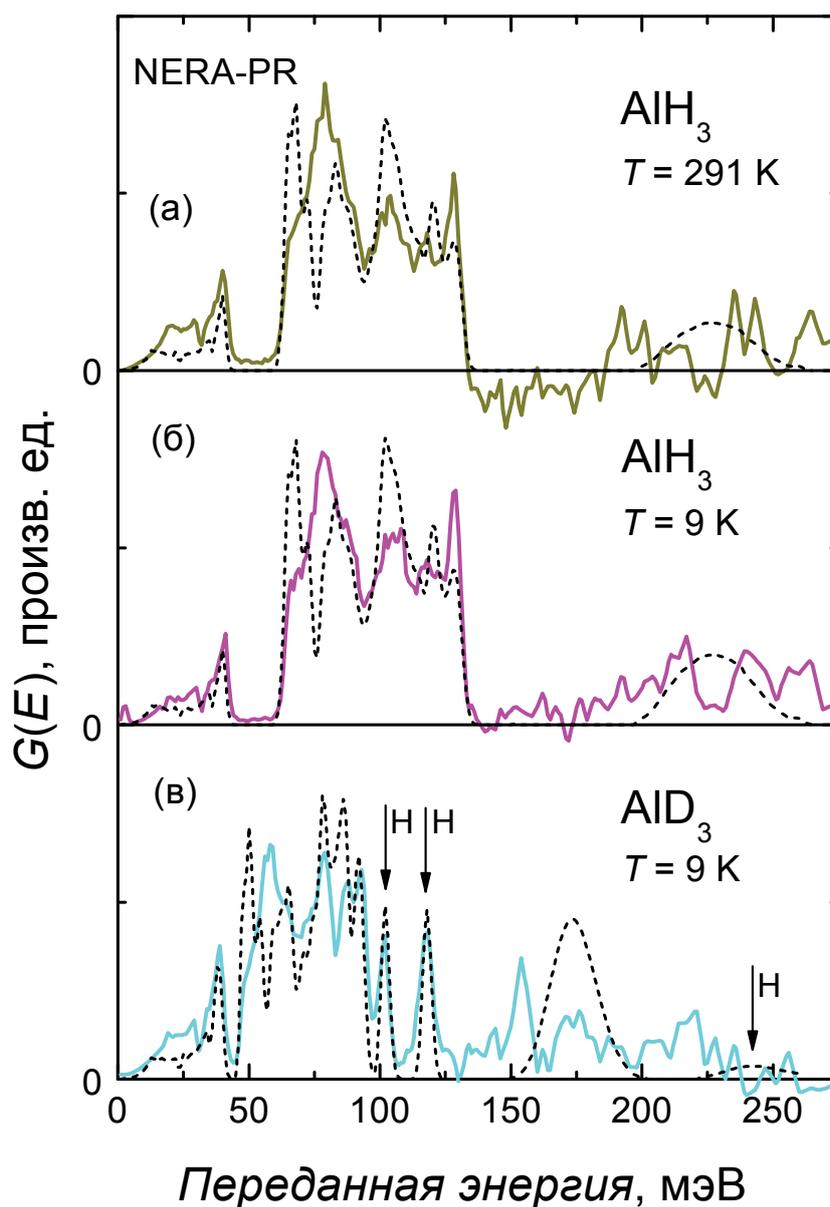


Рис. 4.7. Сплошными линиями показаны однофононные экспериментальные спектры $G(E)$ образцов AlH_3 и AlD_3 , измеренные на NERA-PR. Пунктиром показаны спектры $G(E)$, вычисленные по модели Борна-Кармана при силовых константах, представленных в таблице 4.1 и свёрнутых с функцией разрешения. Вертикальными стрелками на (в) показаны вычисленные пики трёх локальных колебательных мод примеси H в образце AlD_3 .

AlH_3 и AlD_3 , при близких значениях силовых констант. Более того, положения и интенсивности обоих пиков на 101.5 и 117.5 мэВ на спектре образца AlD_3 хорошо воспроизводятся как результат двух поперечных дефектных Н мод (рис. 4.7(в)). Это означает, что модель адекватна и трактовка пиков правильная.

Как видно на рис. 4.7, подгонка верхней оптической зоны растягивающих колебаний не очень точная. Тем не менее, модель по-прежнему удовлетворительно очерчивает энергетический диапазон этой зоны на спектрах и AlH_3 , и AlD_3 . Поэтому мы можем ожидать, что энергия 220-260 мэВ дефектной Н моды растягивающих колебаний (рис. 4.7(в)) также достоверно подогнана и эта мода лежит намного выше энергетических интервалов оптических колебаний атомов D.

4.4 Построение кривых плотности фононных состояний в AlH_3 и AlD_3 .

Результаты, полученные на спектрометрах NERA-PR и HRMECS [70], сделали возможным построение всего спектра (однофононной) обобщённой плотности колебательных состояний $G(E)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$, а также для $\alpha\text{-AlD}_3$. Чтобы получить спектр фононной плотности состояний $g(E)$, однофононный спектр $G(E)$ был разделён на неперекрывающиеся зоны решёточных колебаний и две оптические зоны, поделён на фактор Дебая-Валлера, а затем каждая из этих трёх зон была нормализована так, чтобы представлять количество соответствующих фононных мод (6,12 и 6 мод, соответственно [55]). Спектры $g(E)$ AlH_3 и AlD_3 , полученные таким образом, показаны на рис. 4.8 вместе со спектром AlH_3 , вычисленным в работе [55]. Как можно видеть, соответствие между двумя спектрами AlH_3 хорошее. Это предполагает, что и теоретические расчёты [55], и процедура, которую была использована для получения $g(E)$ из экспериментальных данных по НРН, адекватны. Более детально эта процедура описана ниже.

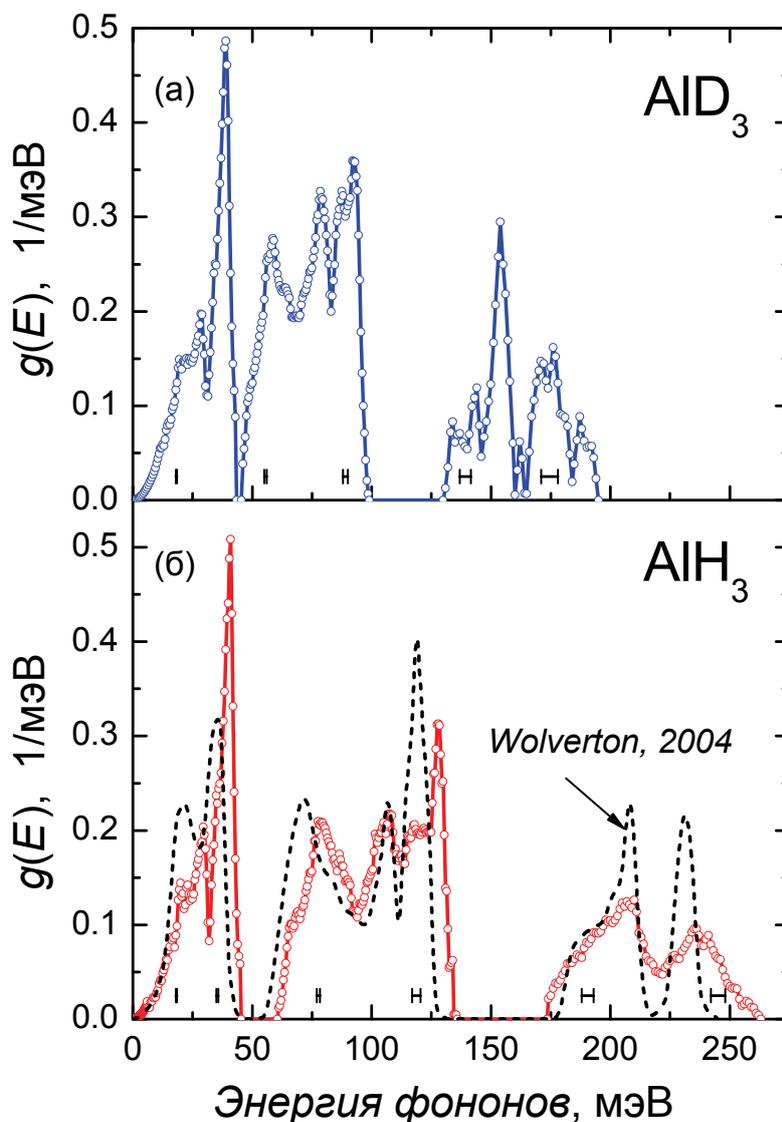


Рис. 4.8. Плотности фоновых состояний $g(E)$ (а) AlD_3 и (б) AlH_3 , полученные из данных по НРН (сплошные линии с незакрашенными кружочками) и плотность фоновых состояний, подсчитанная для $\alpha\text{-AlH}_3$ в работе [55] (пунктирная линия). Горизонтальными отрезками показано разрешение по энергии данных по НРН.

Однофононный спектр $G(E)$ AlH_3 состоял из решёточной части (5-46 мэВ) и низкоэнергетической оптической части (60-135 мэВ) измеренных при 9 К на NERA-PR (рис. 4.1(б)) и высокоэнергетической оптической части (173-263 мэВ), измеренной при 10 К на HRMECS [70] при $E_i = 355$ мэВ. При энергиях ниже 5 мэВ спектр был интерполирован приближением Дебая $G(E) \propto E^2$ как показано на рис. 4.3. Однофононный спектр $S(Q,E)$ верхней оптической зоны был получен из экспериментального спектра HRMECS [70] (рис. 4.4) вычитанием вычисленного многофононного вклада. Интегральные интенсивности двух однофононных пиков, полученных таким образом,

согласовались с интенсивностями, получающимися из анализа зависимостей переданного импульса (рис. 4.5). Спектр $S(Q, E)$ верхней оптической зоны затем был преобразован в спектр $G(E)$ с помощью ур. 4.1.

Каждая из трёх частей спектра $G(E)$ AlH_3 была скорректирована на фактор Дебая-Валлера $\exp(-\langle u^2 \rangle Q^2)$, используя значение $\langle u^2 \rangle = 0.010 \text{ \AA}^2$ среднеквадратичного отклонения атомов H, определённое во время вычисления однофононного вклада в спектр НРН, измеренный на NERA-PR (тонкая сплошная линия на рис. 4.1(б)). Это значение близко к $c \equiv \langle u^2 \rangle \approx 0.013 \text{ \AA}^2$, полученному из подгонки зависимостей переданного импульса интенсивностей рассеяния на спектре HRMECS [70] (рис. 4.5) с помощью ур. 4.2.

Однофононный спектр $G(E)$ AlD_3 состоял из решёточной части (5–43.5 мэВ), низкоэнергетической оптической части (45.5–99 мэВ) и высокоэнергетической оптической части (130–195 мэВ) спектра, измеренного при 9 К на NERA-PR (тонкая сплошная линия на рис. 4.2(а)). Ниже 5 мэВ спектр был интерполирован приближением Дебая (рис. 4.3). Энергетический интервал 130-195 мэВ высокоэнергетической оптической зоны был определён из спектра HRMECS [70] для AlH_3 , масштабированного вдоль оси E так, чтобы воспроизводить высокоэнергетический край низкоэнергетической оптической зоны AlD_3 (рис. 4.6). Полученный однофононный спектр $G(E)$ AlD_3 был поделён на фактор Дебая-Валлера с $\langle u^2 \rangle = 0.008 \text{ \AA}^2$, полученным из вычислений однофононного вклада (тонкая сплошная линия на рис. 4.2(а)).

Дальнейшая нормализация каждой части спектров AlH_3 и AlD_3 по количеству соответствующих колебательных мод следовала из обычных предположений [87], что $g(E) \propto G(E)$ в решёточной части спектра и что квадраты собственных векторов водорода решёточных и оптических мод различны, но энергетически независимы.

Определение высокоэнергетического диапазона оптических растягивающих колебаний и тщательное его измерение с хорошим разрешением и статистикой (рис. 4.4) позволило закончить основные экспериментальные исследования динамики решётки α -AlH₃. В совокупности с результатами исследования низкоэнергетических колебательных состояний это позволило достаточно детально и точно восстановить распределение плотности фононных состояний тригидрида алюминия (рис. 4.8(б)). Исследование AlH₃ при двух значительно отличающихся температурах (9 и 291 К) продемонстрировало гармоничность поведения низкоэнергетических решёточных мод, а также вращательных и изгибающих мод, формирующих нижнюю оптическую зону.

Сравнительный анализ спектров НРН α -AlH₃ и α -AlD₃ позволил достоверно идентифицировать на колебательном спектре AlD₃ зону решёточных колебаний и две оптические зоны. Плотность фононных состояний в α -AlD₃ была восстановлена для диапазона двух нижних зон и довольно надёжно для высокоэнергетической оптической зоны (рис. 4.8(а)). Низкоэнергетические решёточные моды, которые происходят в основном от колебаний тяжёлых атомов Al, проявляют практически гармоническое поведение по отношению к изотопному замещению H на D. Переходя от AlH₃ к AlD₃, энергии всех мод нижней оптической зоны уменьшаются в 1.37 раз, что меньше гармонического множителя $\sqrt{m_D/m_H} \approx \sqrt{2}$ для колеблющихся атомов и поэтому предполагает большие значения силовых констант для D-Al по сравнению с H-Al. Этот эффект может частично возникать из-за меньших межатомных расстояний в AlD₃.

Образец AlD₃ содержал 1.5% примесных атомов H, которые проявлялись на спектре НРН в виде двух пиков при 101.5 и 117.5 мэВ. Симуляция спектра с помощью модели Борна-Кармана показала, что эти пики образуются от двух поперечных дефектных мод атомов H. Это предполагает, что большая часть атомов H была хаотично распределена по объёму образца и образовывала единичные дефекты структуры.

ГЛАВА V. Термодинамические свойства AlN_3 и AlD_3

В данной главе производится расчёт температурных зависимостей теплоёмкостей C_V и C_P до 900 К, производится сравнение этих зависимостей с экспериментальными данными, полученными в диапазоне температур 15-300 К, а также производится расчёт термодинамических функций $\alpha\text{-AlN}_3$ и фазовой T - P диаграммы системы Al-N при температурах до 900 К и давлениях водорода до 90 кбар. Приведены результаты экспериментального определения фазовой T - P диаграммы системы Al-N методом закалки под давлением.

5.1 Расчет температурных зависимостей теплоёмкости C_V до 900 К из плотности фононных состояний. Сравнение с экспериментом при температурах до 350 К.

Как уже упоминалось в главе I данной диссертационной работы, AlN_3 является диэлектриком, поэтому его теплоёмкость полностью определяется плотностью фононных состояний $g(\omega)$, где ω – частота фононов. Сравнение теплоёмкостей, определённых экспериментально и вычисленных из $g(\omega)$, является независимым тестом правильности предложенной интерпретации сложного колебательного спектра $\alpha\text{-AlN}_3$. В свою очередь, точно построенный спектр $g(\omega)$ может использоваться для вычисления теплоёмкости (а, следовательно, и всех термодинамических функций) $\alpha\text{-AlN}_3$ при температурах, гораздо превышающих температуру его разложения при атмосферном давлении, что полезно для различных прикладных задач.

Используя полученные спектры плотности фононных состояний, по формуле (5.1) были рассчитаны теплоёмкости $\alpha\text{-AlN}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$.

$$C_V(T) = \frac{R}{2} \int \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right)^2 g(\omega) n(\omega) [n(\omega) + 1] d\omega, \quad (5.1)$$

где $R=8.341$ Дж/К – универсальная газовая постоянная; k_B – константа Больцмана; $n(\omega) = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$ – фактор Бозе. Так как спектры $g(\omega)$

нормированы в общей сложности на 24 состояния, это уравнение даёт $C_V(T) \xrightarrow{T \rightarrow \infty} 12R = 3R \times 4$ на грамм-моль AlH_3 или AlD_3 в соответствии с законом Дюлонга и Пти. Вычисленные зависимости $C_V(T)$ показаны на рис. 5.1 (пунктирные линии) вместе с экспериментальными данными, доступными в литературе [40], [58].

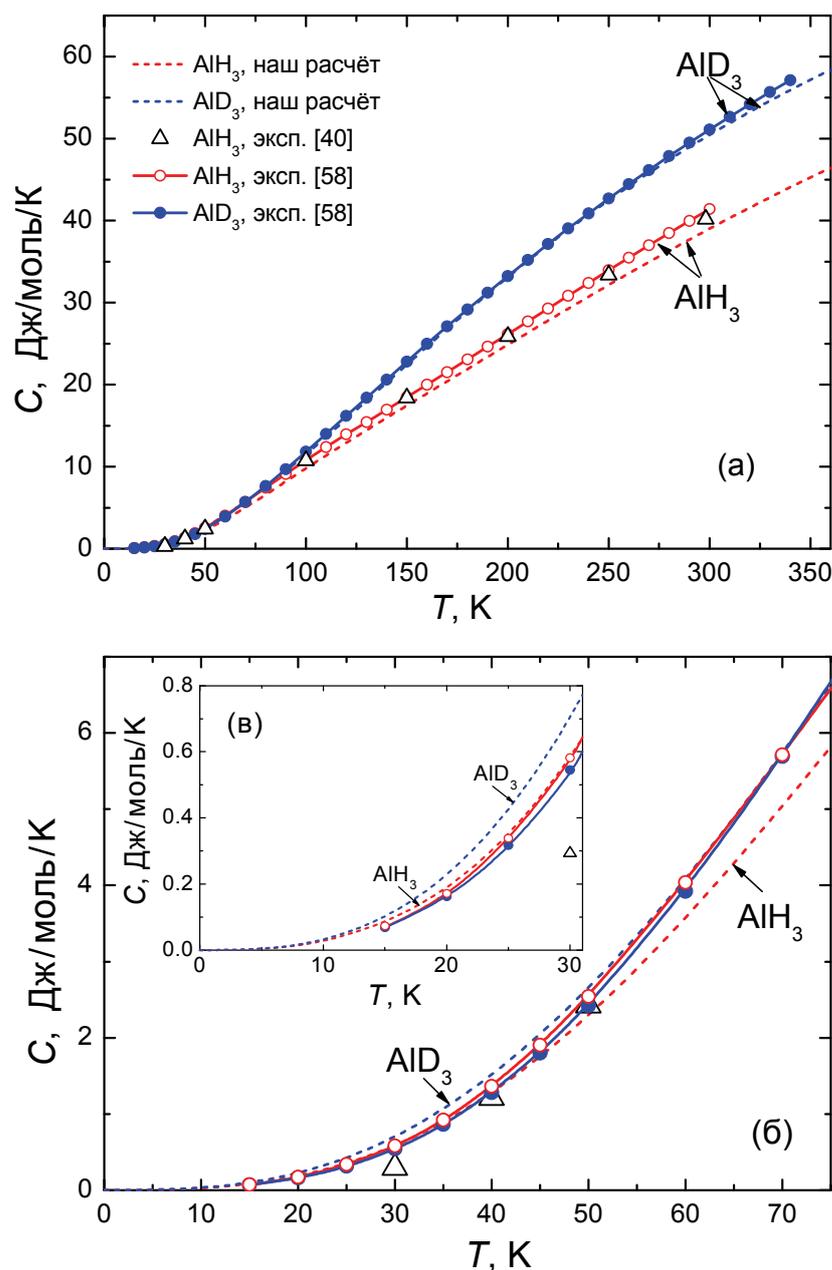


Рис. 5.1. Температурные зависимости теплоёмкости для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$. Экспериментальные данные $C_P(T)$ для AlH_3 показаны треугольниками [40] и красными кружками [58], а для AlD_3 синими кружками [58]. Красными и синими пунктирными кривыми представлены рассчитанные зависимости $C_V(T)$ для AlH_3 и AlD_3 , соответственно.

В интервале температур 0-360 К на рис. 5.1 значения C_V и C_P для каждого из двух изученных соединений могут сравниваться напрямую без каких-либо коррекций, так как различие между C_V и C_P намного меньше погрешности экспериментальных и вычисленных данных. Как можно видеть из рис. 5.1(а-в), кривая $C_V(T)$, вычисленная для AlD_3 , почти совпадает с экспериментальной $C_P(T)$ при температурах до 70 К и отклоняется выше при более низких температурах. Наклон кривой $C_V(T)$, вычисленной для AlH_3 , меньше, чем у экспериментальных $C_P(T)$ на всём температурном интервале и кривые пересекаются при температуре около 30 К.

Здесь следует отметить, однако, что экспериментальные данные не очень точны. Как видно на рис. 5.1(б-в), самая нижняя точка при 30 К из работы [40] (треугольник) находится в стороне от других данных для AlH_3 и можно предположить, что это случайная ошибка. В работе [58] кривая $C_P(T)$ для AlD_3 лежит ниже кривой для AlH_3 при температурах < 70 К (рис. 5.1(б,в)). В то же время, как показано в главе IV, плотность фононных состояний AlH_3 ведёт себя гармонически по отношению к изотопическому замещению Н на D. Это делает необходимым обратное, относительно [58], поведение кривых $C_P(T)$, поскольку интеграл в ур. (5.1) будет больше для AlD_3 , чем для AlH_3 при любой температуре. Полагая, что выполняется гармоническое поведение, погрешность измерения C_P AlH_3 и AlD_3 в [58] достигает 10% при 70 К и 20-25% при 30 К.

Спектры $g(\omega)$ для AlH_3 и AlD_3 были экспериментально определены только при энергиях выше 5-6 мэВ, что вносит элемент неточности в вычисленные зависимости $C_V(T)$ при низких температурах до 20-25 К. Однако точность $C_V(T)$ с ростом температуры быстро увеличивается благодаря дополнительной оптической зоне выше 150 мэВ и увеличению эффективного интервала интегрирования в ур. (5.1). Поэтому расхождение экспериментальной и расчетной кривых теплоёмкости AlH_3 при температурах превышающих 200-250 К (рис. 5.1(а)) может означать несоответствие.

Чтобы получить достоверную зависимость $C_V(T)$ для AlH_3 при низких температурах мы измерили её с точностью лучше, чем $\pm 2\%$ в интервале от 6 до 30 К с использованием релаксационного микрокалориметра, сконструированного и изготовленного в ИФТТ РАН [88]. А чтобы оценить неточность в экспериментальных данных из [40], [58], мы измерили зависимости $C_P(T)$ для AlH_3 и AlD_3 с точностью $\pm 5\%$ при 130-320 К.

Полученная экспериментальная зависимость $C_P(T)$ для AlH_3 при 6-30 К показана на рис. 5.2 квадратиками. Она практически совпадает с вычисленной зависимостью $C_V(T)$ (пунктирная кривая).

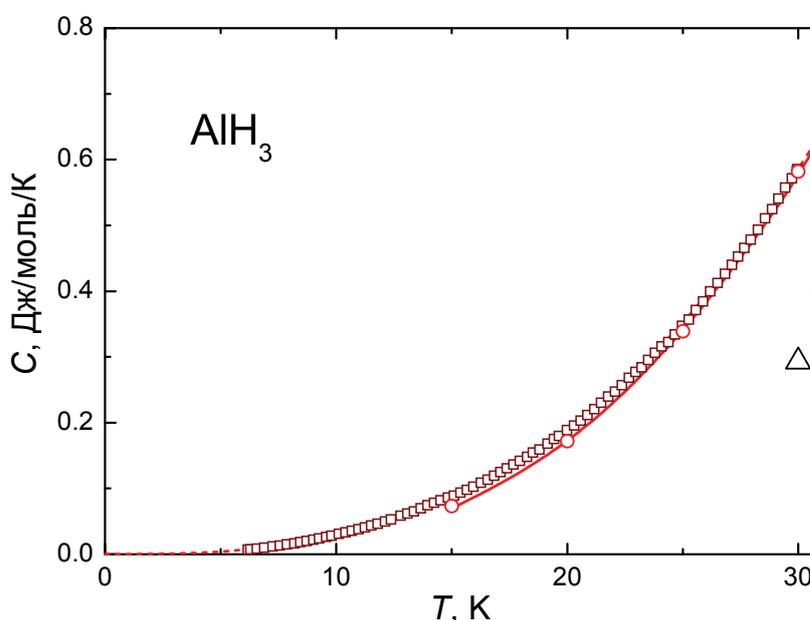


Рис. 5.2. Теплоёмкость $\alpha\text{-AlH}_3$ как функция температуры. Экспериментальные данные показаны квадратиками (полученные в этой работе), треугольником [40] и кружками, соединёнными красной кривой [58]. Пунктирной кривой показана вычисленная зависимость $C_V(T)$.

На рис. 5.3 представлены все имеющиеся данные по $C(T)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ в логарифмическом масштабе. Зависимость $\lg C_P$ от $\lg T$ для AlH_3 , измеренная в этой работе, почти линейная при температурах от 30 до ~ 10 К и немного отклоняется вниз при меньших температурах. Линейный участок этой зависимости соответствует $C_P \propto T^{2.70}$. Как видно на рис. 5.3, данные для AlH_3 и AlD_3 из [58] отложенные в логарифмическом масштабе, образуют линейную

зависимость в температурном интервале 15-50 К. Эти зависимости круче нашей для AlN_3 и обе соответствуют $C_p \propto T^{2.96}$.

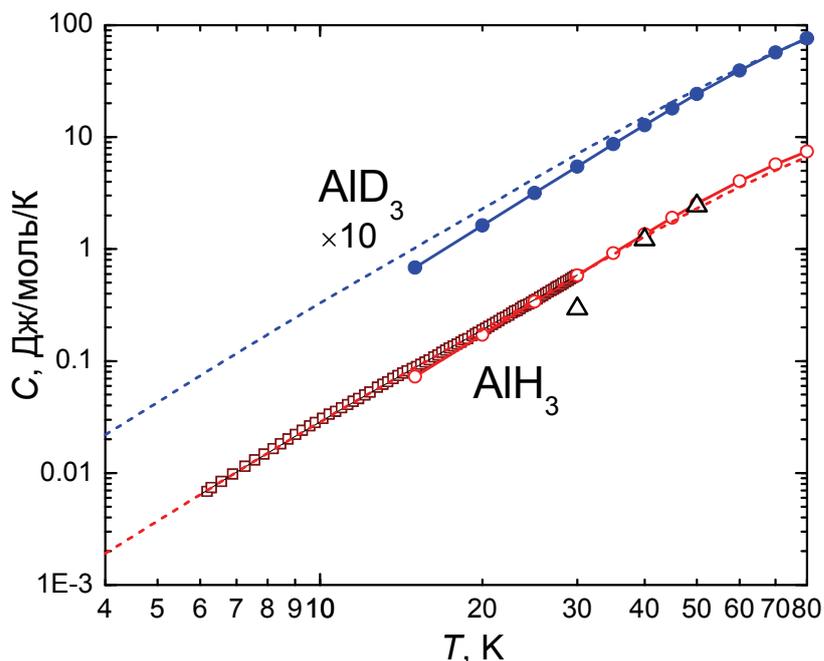


Рис. 5.3. Зависимости теплоёмкости $\alpha\text{-AlN}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ от температуры в двойном логарифмическом масштабе. Квадратиками показаны экспериментальные данные $C_p(T)$, полученные в этой работе, треугольниками [40] и красными кружками [58], а для AlD_3 синими кружками [58]. Красными и синими пунктирными кривыми представлены рассчитанные зависимости $C_V(T)$ для AlN_3 и AlD_3 , соответственно. Данные для AlD_3 сдвинуты вверх, чтобы предотвратить наложения с данными для AlN_3 .

Пропорциональность низкотемпературной теплоёмкости T^3 (Дебаевское поведение) в широком температурном интервале типична для кубических неметаллических соединений. Показатель степени для таких соединений как AlN_3 со сложными анизотропными структурами должен, как правило, иметь значительно меньшее значение и его увеличение до 3 может наблюдаться только при очень низких температурах [89]. В этой связи зависимость $T^{2.70}$ при температурах до 10 К, полученная для AlN_3 в настоящей работе, представляется нам более правдоподобной, чем $T^{2.96}$ из [58].

По указанной выше причине мы аппроксимировали плотность фононных состояний для AlN_3 с 6 мэВ на более низкие энергии по закону Дебая $g(\omega)=A\cdot\omega^2$ и использовали A как подгоночный параметр ур. (5.1) для того чтобы воспроизвести нашу экспериментальную зависимость $\lg C_p$ от $\lg T$ для AlN_3 при

$6 < T < 30$ К. Полученная в результате зависимость $C_V(T)$ – это та самая зависимость, которая показана на рис. 5.1 – 5.3 пунктирными кривыми.

Аппроксимированный спектр $g_H(\omega)$ для AlH_3 при энергиях до 6 мэВ показан на рис. 5.4 красной пунктирной линией. Спектр AlD_3 в этом интервале энергий (синяя пунктирная кривая) был вычислен как $g_D(\omega) = g_H(\omega/1.049) \cdot 1.049$ в гармоническом приближении при сохранении площади под кривой $g_D(\omega)$. Зависимость $C_V(T)$ для AlD_3 полученная из этого “составного” спектра $g_D(\omega)$ представлена на рис. 5.1 – 5.3 соответствующими пунктирными кривыми. Вычисленные зависимости $C_V(T)$, построенные в логарифмическом масштабе на рис. 5.3 для AlH_3 и AlD_3 , приблизительно линейны при температурах от 8 до 50 К и имеют почти один и тот же наклон $C_V \propto T^{2.75}$.

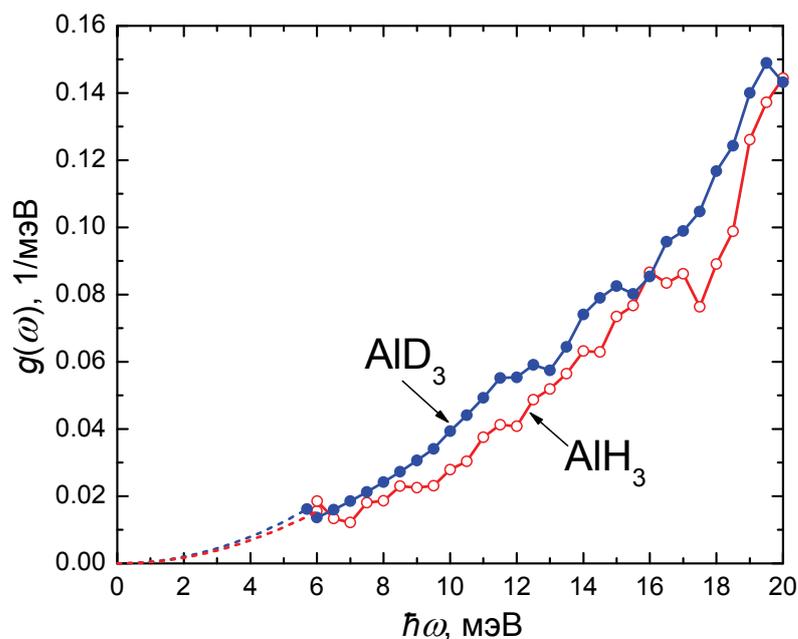


Рис. 5.4. Спектры $g(\omega)$ плотности фоновых состояний для $\alpha\text{-AlH}_3$ (красные кружки) и $\alpha\text{-AlD}_3$ (синие кружки), полученные с помощью нейтронной спектроскопии и эмуляция этих спектров при $\hbar\omega < 6$ мэВ (красная и синяя пунктирные линии, соответственно) по закону Дебая $g(\omega) \propto \omega^2$.

Зависимости $C_P(T)$ для AlH_3 и AlD_3 , измеренные нами при умеренных температурах 130-320 К, показаны на рис. 5.5 толстыми сплошными кривыми. Точность измерения $\pm 5\%$ была, по-видимому, не хуже, чем в работах [40], [58] в этом температурном интервале.

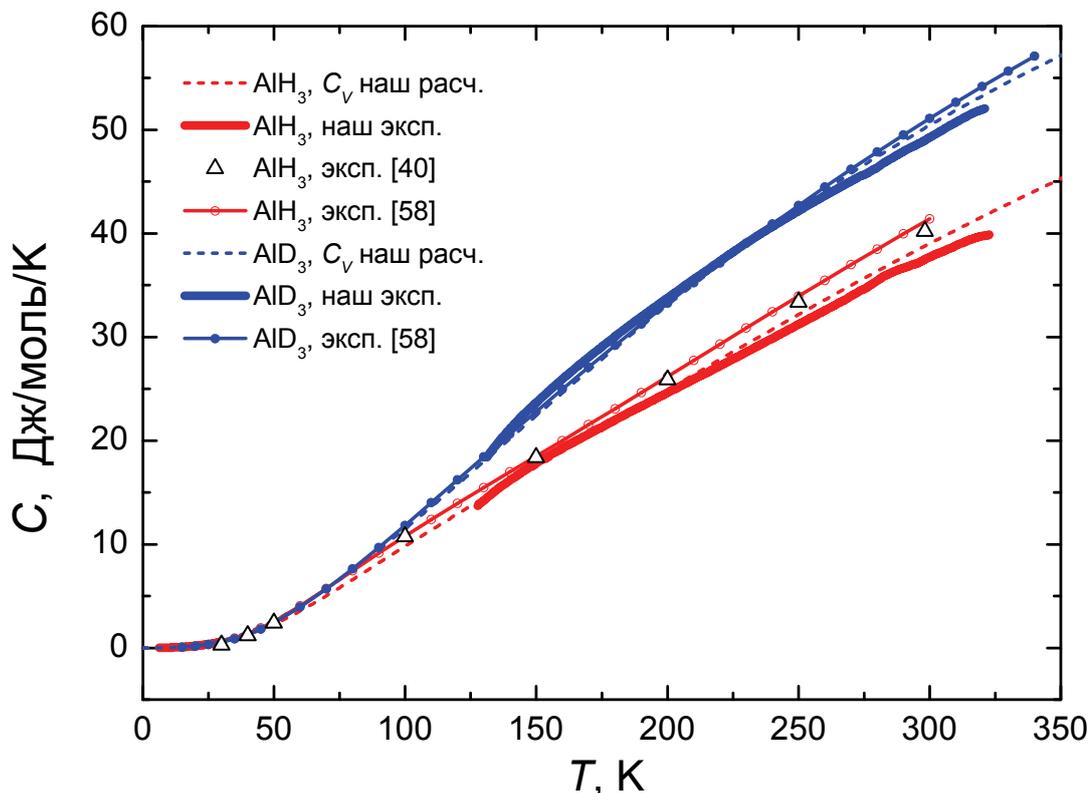


Рис. 5.5. Температурные зависимости теплоёмкости для α -AlH₃ и α -AlD₃. Экспериментальные данные $C_P(T)$ для AlH₃ показаны красной толстой линией (наши), треугольниками [40] и красными кружками [58], а для AlD₃ синей толстой линией (наши), синими кружками [58]. Красными и синими пунктирными линиями представлены рассчитанные зависимости $C_V(T)$ для AlH₃ и AlD₃, соответственно.

Как видно из рис. 5.5 экспериментальные $C_P(T)$ зависимости для AlD₃, построенные в нашей работе и в [58], хорошо согласуются между собой и вычисленная $C_V(T)$ зависимость проходит между ними. Это означает, что расчёт довольно точно воспроизводит зависимость $C_V(T)$ для AlD₃ при температурах до примерно 350 К и поэтому, вероятно, он также хорошо воспроизводит её при гораздо более высоких температурах, потому что результаты расчётов по ур. (5.1) с увеличением температуры становятся всё менее и менее чувствительны к деталям спектра $g(\omega)$.

Наша экспериментальная $C_P(T)$ зависимость для AlH₃ лежит значительно ниже, чем зависимости измеренные в [40], [58]. Вычисленная зависимость $C_V(T)$ находится между нашей и двумя другими экспериментальными и поэтому, вероятно, представляет теплоёмкость AlH₃ более точно, чем каждая из экспериментальных.

5.2 Рентгенографическое исследование теплового расширения до 350 К. Расчет температурных зависимостей теплоёмкости C_P до 900 К.

На рис. 5.6 представлено поведение теплоёмкостей $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ при температурах до 1000 К. Вместе с вычисленными зависимостями $C_V(T)$ (пунктирные линии) на рис. 5.6 изображены зависимости $C_P(T)$ (сплошные линии), также вычисленные в этой работе. В то время как данные $C_V(T)$ полезны для проверки корректности различных теоретических моделей и

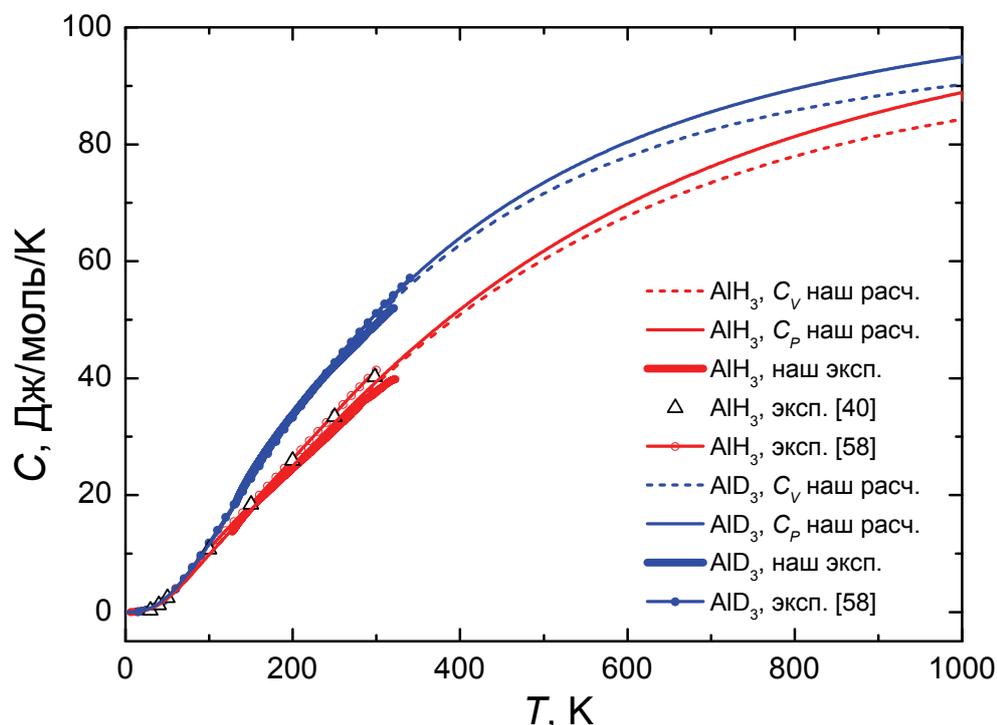


Рис. 5.6. Температурные зависимости теплоёмкости для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$. Экспериментальные данные $C_P(T)$ для AlH_3 показаны красной толстой линией (наши), треугольниками [40] и красными кружками [58], а для AlD_3 синей толстой линией (наши), синими кружками [58]. Красными и синими пунктирными (сплошными) линиями представлены рассчитанные зависимости $C_V(T)$ ($C_P(T)$) для AlH_3 и AlD_3 , соответственно.

расчётов динамики решётки, зависимости $C_P(T)$ необходимы для термодинамического анализа, обеспечивающего возможность определения энтропии, энтальпии и свободной энергии вещества.

Рассчитанная зависимость $C_V(T)$ была переведена в зависимость $C_P(T)$ с помощью выражения:

$$\Delta C_{PV}(T) = C_P(T) - C_V(T) = \frac{\alpha^2 VT}{\beta} \quad (5.2)$$

где V – молярный объём; $\alpha = (1/V)(\partial V/\partial T)_P$ – коэффициент термического расширения и $\beta = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T$ – изотермическая сжимаемость. Зависимости $C_P(T)$, вычисленные по ур. (5.2), были скорректированы с учётом эффекта теплового расширения $\Delta C_{PP}(T)$. Неточность в вычислении величины $\Delta C_{PV}(T) + \Delta C_{PP}(T)$ достигает около 15 и 25% при 1000 К для α -AlH₃ и α -AlD₃, соответственно. При более высоких температурах неточности определения величин $\Delta C_{PV}(T)$ и $\Delta C_{PP}(T)$ резко возрастают, что ограничило температурный диапазон определения зависимостей $C_P(T)$ сверху 1000 К. Здесь следует отметить, что неточность 20% в величине $\Delta C_{PV}(T) + \Delta C_{PP}(T)$ при 1000 К приводит к неточности около 1 Дж/моль/К или 1% величины C_P . Поэтому, в температурном интервале 0–1000 К зависимости $C_P(T)$, представленные на рис. 5.6, практически также точны, как и зависимости $C_V(T)$.

Мы не смогли найти зависимостей $V(T)$ или $\alpha(T)$ для α -AlH₃ и α -AlD₃ в литературе и получили их с помощью исследования рентгеновской дифракции при температурах 80-370 К. На рис. 5.7 показаны экспериментальные зависимости $V(T)$ полученные нами и из работ [46], [90]. Как можно видеть результаты значительно отличаются для образцов из различных работ и даже для образцов из одной работы [90], приготовленных различными способами. Причина этих расхождений пока не ясна. Можно предположить, что наряду с октаэдрами AlH₆, соединёнными углами, которые образуют идеальную структуру α -AlH₃, образцы α -гидрида содержали значительное количество октаэдров AlH₆, соединённых рёбрами. Последние являются строительными элементами кристаллических структур шести остальных полиморфных модификаций AlH₃ и наличие таким образом соединённых октаэдров уменьшает их плотность упаковки по сравнению с α -модификацией [90]. Такие дефектные блоки (соединённые рёбрами октаэдры AlH₆) будут портить α -структуру, а их неравновесная концентрация будет зависеть от истории образца.

Какая бы не была причина наблюдаемого расхождения, зависимости $V(T)$, построенные в этой работе были измерены на тех же образцах α -AlH₃ и α -AlD₃, что и в измерениях НРН и теплоёмкости, поэтому дальше будут рассматриваться только эти результаты.

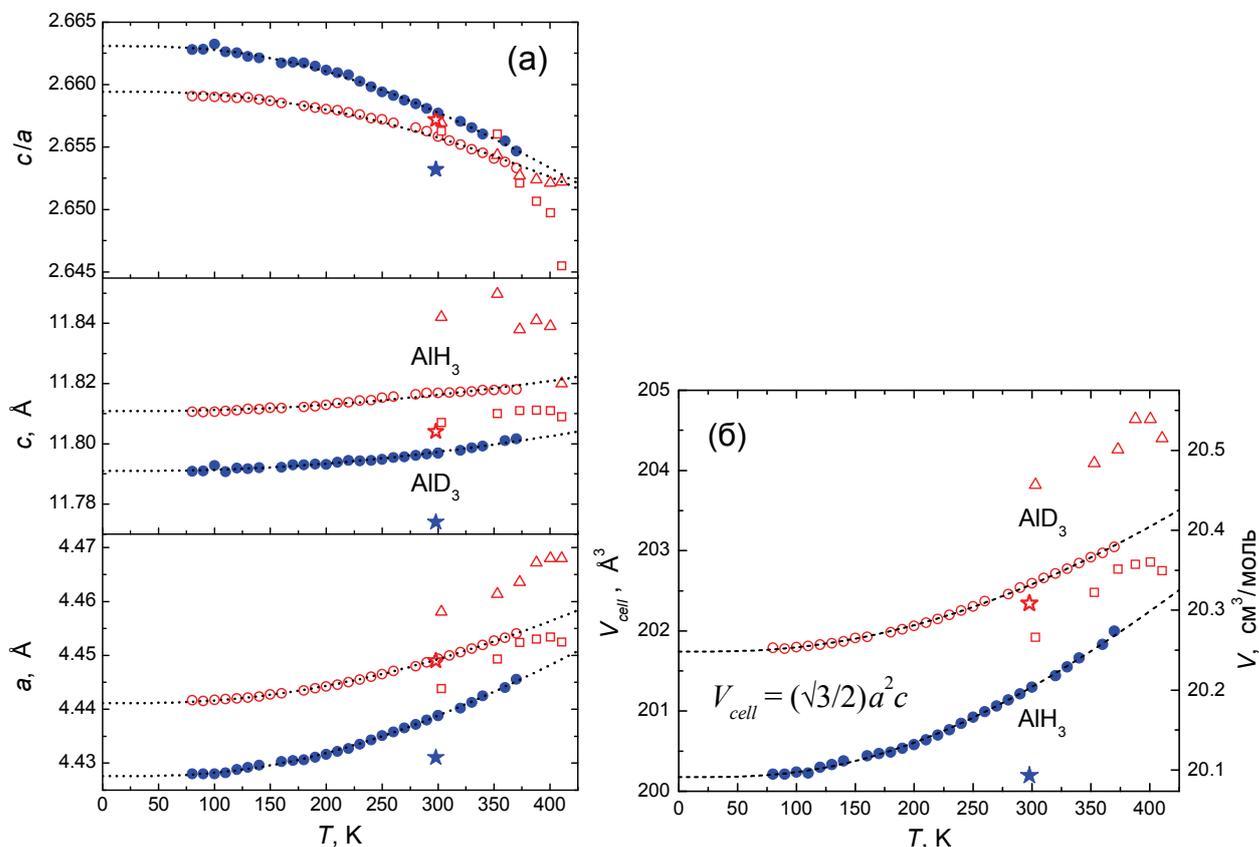


Рис. 5.7. Экспериментальные зависимости параметров решётки (а) и объёма элементарной ячейки (б) α -AlH₃ и α -AlD₃ от температуры. Кружочками показаны результаты этой работы; звёздочками – [46], а треугольниками и квадратиками – [90]. Треугольниками показаны данные для α -AlH₃, хранившегося при нормальных условиях, квадратиками – для α -AlH₃, свежеприготовленного термическим разложением γ -AlH₃. Пунктирными линиями показаны результаты подгонки по закону Грюнайзена (5.3).

Для экстраполяции $V(T)$ зависимости для α -AlH₃ и α -AlD₃ на более низкие и высокие температуры мы использовали полуэмпирический закон Грюнайзена [89]:

$$\alpha(T) \approx B \cdot C_V(T) \quad (5.3)$$

Соответственно:

$$V(T) = V(0) \exp \left[B \int_0^T C_V(\tau) d\tau \right] \quad (5.4)$$

Далее, варьируя параметр B , была осуществлена подгонка экспериментальных зависимостей $V(T)$. Оптимальные значения параметра B были равны $7.84 \cdot 10^{-7}$ и $8.19 \cdot 10^{-7}$ моль/Дж для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$, соответственно. Получившиеся в результате зависимости $V(T)$ показаны на рис. 5.7(б) пунктирными кривыми.

Зависимости $a(T)$ и $c(T)$ на рис. 5.7(а) были также подогнаны, используя выражения, аналогичные ур.(5.4). Ранее было показано, что такая процедура даёт точные значения параметров решётки, экстраполированных к 0 К, для довольно анизотропных гексагональных систем [91].

Значения $\beta_{exp} = 2.09 \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\alpha\text{-AlH}_3$ [92] и $2.57 \cdot 10^{-2}$ ГПа⁻¹ для $\alpha\text{-AlD}_3$ [93] при комнатной температуре были взяты из экспериментов. Чтобы получить температурную зависимость $\beta(T)$, можно использовать другой полуэмпирический закон Грюнайзена, утверждающий, что безразмерная величина γ , определяемая выражением

$$\gamma = \frac{\alpha V}{\beta C_V} \quad (5.5)$$

слабо зависит от температуры [94]. Используя полученные нами величины α , V и C_V , а также β_{exp} из работ [92], [93], были получены значения констант Грюнайзена $\gamma(298\text{K}) = 0.76$ и 0.64 для AlH_3 и AlD_3 , соответственно. Заменяя β в ур. (5.2) на ур. (5.5) мы получим [94]:

$$\Delta C_{PV}(T) = \alpha \gamma T C_V \quad (5.6)$$

Принимая $\gamma = \gamma(298\text{K})$ во всём, интересующем нас, температурном интервале (0–1000 К), ур. (5.6) даёт зависимости $\Delta C_{PV}(T)$, монотонно возрастающие с температурой (сплошные кривые на рис. 5.8(а)).

Неточность в значениях $\Delta C_{PV}(T)$, вычисленных таким образом, может быть грубо оценена следующим образом:

Согласованность уравнений (5.2) и (5.5) требует пропорциональности β и V :

$$\beta(T) = \beta(0) \frac{V(T)}{V(0)}. \quad (5.7)$$

Среди эмпирических и полуэмпирических законов Грюнайзена есть также

$$(1/\beta)(\partial\beta/\partial T)_P \approx 8.4\alpha$$

(см. [95] для обсуждения и ссылок), который больше всех отличается от (5.7) и даёт

$$\beta(T) = \beta(0) \left(\frac{V(T)}{V(0)} \right)^{8.4}. \quad (5.8)$$

Из условия $\beta(298\text{K}) = \beta_{exp}$ с помощью уравнений (5.7) и (5.8) мы вычислили значения $\beta(0)$ и построили зависимости $\beta(T)$, показанные на рис. 5.8(б) сплошными и пунктирными линиями, соответственно. Заменяя зависимости $\beta(T)$ в ур.(5.2) на (5.8) вместе с вычисленными ранее $\alpha(T)$ и $V(T)$, мы получили зависимости $\Delta C_{PV}(T)$, показанные на рис. 5.8(а) пунктирными кривыми. Как можно видеть, эти зависимости значительно отличаются от зависимостей, показанных сплошными кривыми и вычисленными по ур.(5.6),

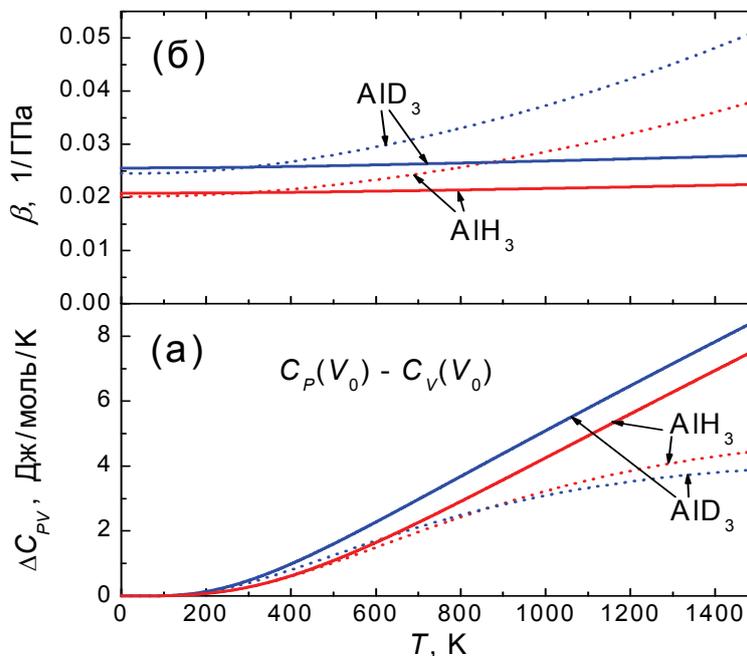


Рис. 5.8. Высокотемпературная экстраполяция (а) зависимостей $\Delta C_{PV}(T) = C_P(V_0, T) - C_V(V_0, T)$, где $V_0 = V(9\text{K}) \approx V(0\text{K})$, и (б) зависимостей $\beta(T)$ для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$. Сплошные и пунктирные кривые вычислены по ур.(5.7) и (5.8), соответственно.

предполагающему, что верно ур.(5.7). Истинные зависимости $\Delta C_{PV}(T)$ для AlH_3 и AlD_3 , вероятно, проходят между соответствующими сплошными и пунктирными кривыми.

Зависимости $C_V(T)$, вычисленные в данной работе, соответствуют молярным объёмам V_0 $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ при 9 К, т.к. плотность фононных

состояний была определена при этой температуре. Поэтому зависимости $C_P(T)$, вычисленные по ур.(5.2), должны быть скорректированы с учётом теплового расширения соединений.

Используя соотношение [89]

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

изменение C_P , обусловленное увеличением объёма с увеличением температуры, можно оценить следующим образом:

$$\Delta C_{PP}(T) = C_P(V, T) - C_P(V_0, T) \approx \left(\frac{\partial C_P}{\partial P}\right)_T (P_0 - P) \approx TP \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P,$$

где $V(T)$ задано уравнением (5.4); $V_0 = V(9\text{К}) \approx V(0\text{К})$ при $P_0 = 1$ атм и P – это давление, которое уменьшает объём образца с $V(T)$ до V_0 . Зависимости $P(T)$ могут быть получены из уравнения состояния

$$V(P, T) \approx V(T)(1 - \beta P) \quad (5.9)$$

при условии, что $V(P, T) = V_0$.

Зависимости $P(T)$, вычисленные с использованием уравнений (5.7) и (5.8) для сжимаемости, показаны на рис. 5.9(а) сплошными и пунктирными линиями, соответственно. При температурах до 1000 К значения $P(T)$ остаются в диапазоне малых давлений, ниже 2 ГПа, поэтому линейная зависимость объёма от давления, предполагаемая в ур.(5.9), является довольно хорошим приближением как для $\alpha\text{-AlH}_3$ [92], так и для $\alpha\text{-AlD}_3$ [93].

Вычисленные зависимости $\Delta C_{PP}(T)$ представлены на рис. 5.9(б). Можно видеть, что результаты расчётов по уравнениям (5.7) и (5.8) значительно расходятся при высоких температурах. Не имея причин предпочитать какое-либо из этих соотношений, мы приняли средние арифметические соответствующих пар зависимостей $\Delta C_{PP}(T)$ (рис. 5.9(б)), а также зависимостей $\Delta C_{PV}(T)$ (рис. 5.8(а)) за наиболее правдоподобные приближения. Полученные в результате зависимости $\Delta C_{PP}^{av}(T)$ и $\Delta C_{PV}^{av}(T)$ показаны на рис. 5.9(в). Зависимости $C_P(T)$ для AlH_3 и AlD_3 , показанные на рис. 5.6 тонкими сплошными линиями, были рассчитаны следующим образом:

$$C_P(V, T) = C_V(V_0, T) + \Delta C_{PP}^{av}(T) + \Delta C_{PV}^{av}(T).$$

При температурах ниже 1000 К дополнительная неточность определения C_P по сравнению с C_V не превышает 1–1.5% и возникает преимущественно из-за неточности определения $\Delta C_{PV}(T)$.

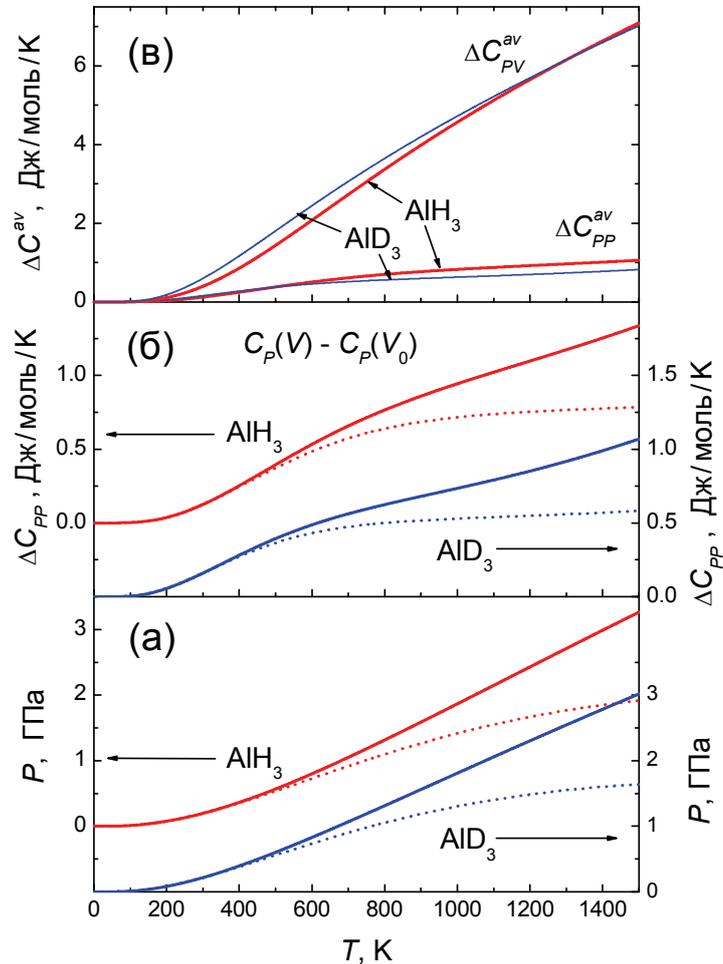


Рис. 5.9. Высокотемпературные экстраполяции (а) зависимостей $P(T)$ – давления, необходимого для компенсации теплового расширения $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$, и (б) зависимостей $\Delta C_{PP}(T) = C_P(V, T) - C_P(V_0, T)$. Сплошные и пунктирные кривые рассчитаны по уравнениям (5.7) и (5.8), соответственно. Зависимости для $\alpha\text{-AlH}_3$ и $\alpha\text{-AlD}_3$ сдвинуты по вертикали по отношению друг к другу, чтобы избежать наложения. (в) Средние арифметические зависимости $\Delta C_{PP}(T)$ с (б) и зависимостей $\Delta C_{PV}(T)$ с рис. 5.8(а) для $\alpha\text{-AlH}_3$ (красные линии) и для $\alpha\text{-AlD}_3$ (синие линии).

Таким образом, с использованием температурных зависимостей объема AlH_3 и AlD_3 , измеренных при $80 < T < 370$ К методом рентгеновской дифракции, путем вычисления поправок к $C_V(T)$ получены необходимые для термодинамических оценок зависимости $C_P(T)$ до $T = 1000$ К.

5.3 Расчет термодинамических функций α -AlH₃ и фазовой T - P диаграммы системы Al-H при температурах до 900 К и давлениях водорода до 90 кбар.

Стандартная энергия Гиббса $G_{AlH_3}^0(T)$ была рассчитана как:

$$G_{AlH_3}^0(T) = H_{AlH_3}^0(T) - TS_{AlH_3}^0(T) = \int_0^T C_P dT - T \int_0^T \frac{C_P}{T} dT,$$

а стандартная разность энергий $\Delta G^0(T)$ для реакции $AlH_3 = Al + (3/2)H_2$ при атмосферном давлении как

$$\Delta G^0(T) = G_{AlH_3}^0(T) - G_{Al}^0(T) - (3/2)G_{H_2}^0(T)$$

с использованием значений $G_{Al}^0(T)$ и $G_{H_2}^0(T)$, затабулированных в справочнике [96].

При заданной температуре T в равновесии при давлении P_{eq} должно выполняться равенство $\Delta G(P_{eq}, T) = 0$. Поскольку $dG = -SdT + VdP$ и, следовательно, при постоянной температуре $dG = VdP$, то

$$\Delta G(P_{eq}, T) = \Delta G^0(T) + \int_{P_0}^{P_{eq}} \Delta V(P, T) dP = 0,$$

где $\Delta V(P, T) = V_{AlH_3}(P, T) - V_{Al}(P, T) - (3/2)V_{H_2}(P, T)$ – разность молярных объемов фаз, участвующих в реакции.

Используя экспериментальные зависимости $V_{AlH_3}(P)$ и $V_{Al}(P)$ при комнатной температуре [92] и интерполяционную формулу [97] для $V_{H_2}(P, T)$ рассчитана линия равновесия $P_{eq}(T)$ для реакции $AlH_3 = Al + (3/2)H_2$. Эта кривая показана на рис. 5.10 сплошной линией. Как видно из рис. 5.10, рассчитанная линия равновесия лежит на 100-150°C ниже, чем экспериментальные точки разложения и образования AlH₃, определенные ранее [61], [60], [59] и показанные значками на рис. 5.10.

Мы повторили эксперименты [61] по изучению распада и образования AlH₃ методом дифференциального термического анализа (ДТА). Результаты

(тёмные треугольники [61]) по распаду гидроксида при нагреве под давлением хорошо воспроизвелись (ср. светлые кружки и треугольники на рис. 5.10), но мы ни разу не наблюдали образования гидроксида при последующем понижении температуры.

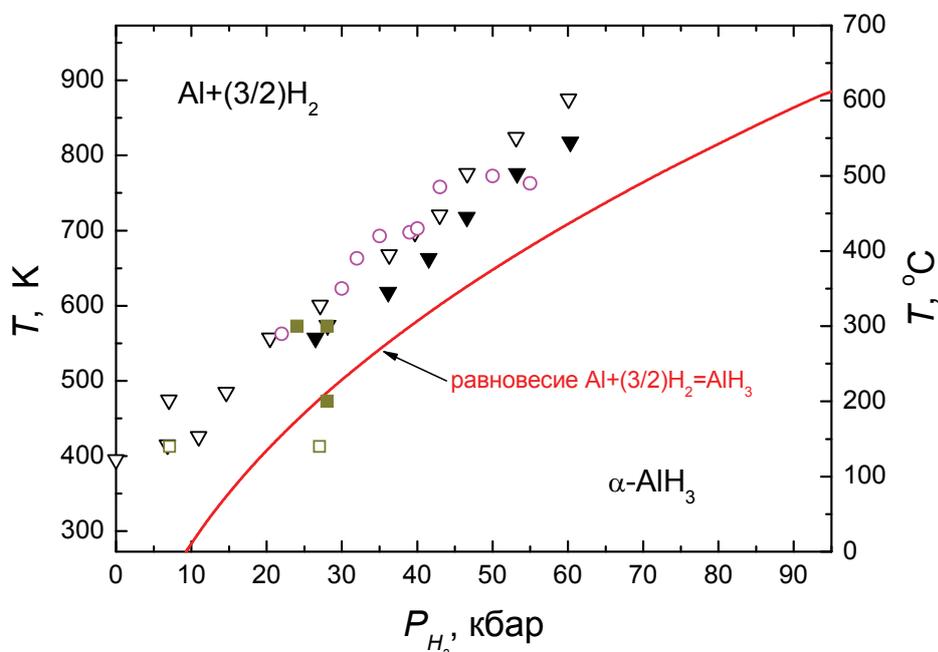


Рис. 5.10. T - P диаграмма системы Al-H. Сплошная линия – рассчитанная нами линия равновесия $AlH_3 = Al + (3/2)H_2$. Темные и светлые треугольники – точки образования и распада AlH_3 , определенные методом ДТА [61]; светлые кружочки – точки распада AlH_3 (наши данные ДТА). Темные и светлые квадратики указывают T, P условия выдержки металлического Al в атмосфере H_2 , приводившей или, соответственно, не приводившей к образованию AlH_3 [59], [60].

Мы предположили, что температура разложения AlH_3 в предыдущих работах [61], [60], [59], а так же в наших экспериментах по ДТА могла быть значительно выше равновесной, потому что зерна химически приготовленного гидроксида, использовавшегося в этих работах в качестве исходного материала, были покрыты толстым, прочным слоем оксида, практически непроницаемым для водорода. Чтобы проверить это предположение, мы провели экспериментальную проверку этой диаграммы, используя неокисленные частицы Al. Этому и посвящён следующий раздел данной главы.

5.4 Экспериментальное построение фазовой T – P диаграммы системы Al–H методом закалки под давлением.

Чтобы проверить правильность произведённых расчетов T – P диаграммы, были экспериментально определены условия образования и разложения тригидрида алюминия при давлениях до 90 кбар и при температурах до 650°C. Для этого применялась методика прямого синтеза AlH_3 под давлением водорода с последующей закалкой до 0°C.

Чтобы изучить реакцию водорода с неокисленными частицами Al, мы использовали следующую процедуру. Медную капсулу заполняли химически приготовленным AlH_3 , запаивали галлием, сжимали до 10 кбар, нагревали до 300°C и держали в этих условиях 30 мин, чтобы разложить гидрид и получить газ H_2 , окружающий получившиеся частицы Al с разрушенными оксидными оболочками под давлением 10 кбар. Полнота разложения при данных условиях была проверена в отдельных экспериментах. Далее температуру изменяли до выбранного значения, давление поднимали до выбранной конечной величины, выдерживали частицы Al при этих T и P в течение времени, варьирувавшегося от двух суток при комнатной температуре до 30 мин при 600°C, и быстро охлаждали до 0°C. Давление понижали до атмосферного, образец извлекали из медной капсулы и определяли его состав по водороду путём термического разложения в вакуумированном объёме.

Проведённые анализы содержания водорода и рентген-дифракционные исследования (рис. 5.11(а-б)) показали, что образование гидрида всегда было неполным, и образцы состояли из смеси α - AlH_3 и металлического Al. Максимальное значение среднего атомного отношения H/Al у образцов Al–H, получавшихся в наших экспериментах, достигало $x=2.1$. Если содержание H в образце превышало $x=0.2$, это считалось свидетельством образования гидрида. Соответствующие T , P точки указаны на рис. 5.12(а) тёмными синими звёздочками. Отсутствие образования гидрида указано светлыми синими

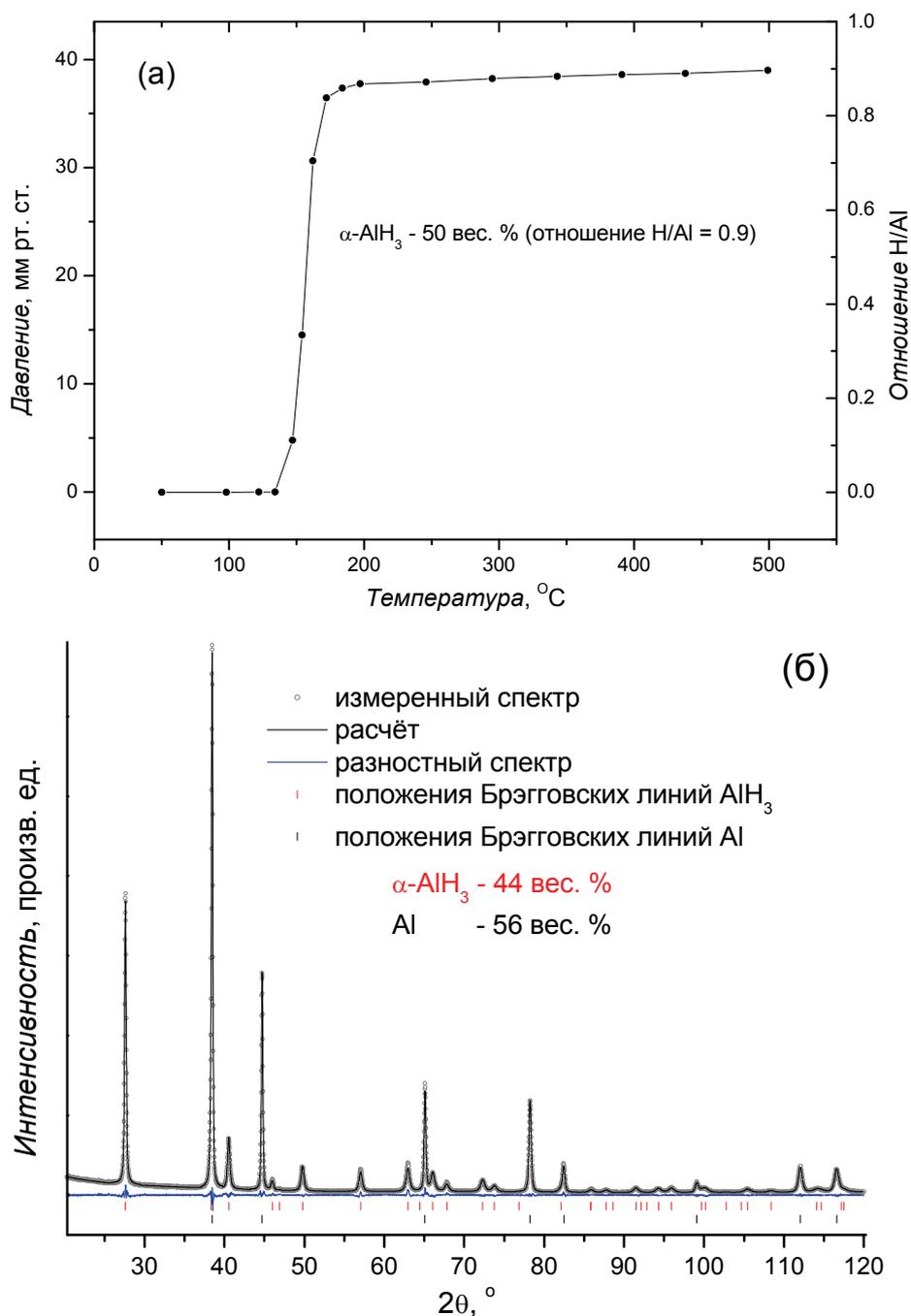


Рис. 5.11. (а) Кривая термического разложения свежеприготовленного AlH_3 в составе образца, состоящего из Al и AlH_3 . Весовые проценты берутся по отношению к массе всего образца. (б) Рентгенограмма этого же образца.

звёздочками. Как видно из рис. 5.12(а), расположение звёздочек согласуется с расчётной линией равновесия.

В другой серии экспериментов образец, разложенный на Al и H_2 под давлением 10 кбар, сначала превращали в гидрид выдержкой при T и P много ниже линии равновесия, а затем нагревали и выдерживали при более высокой

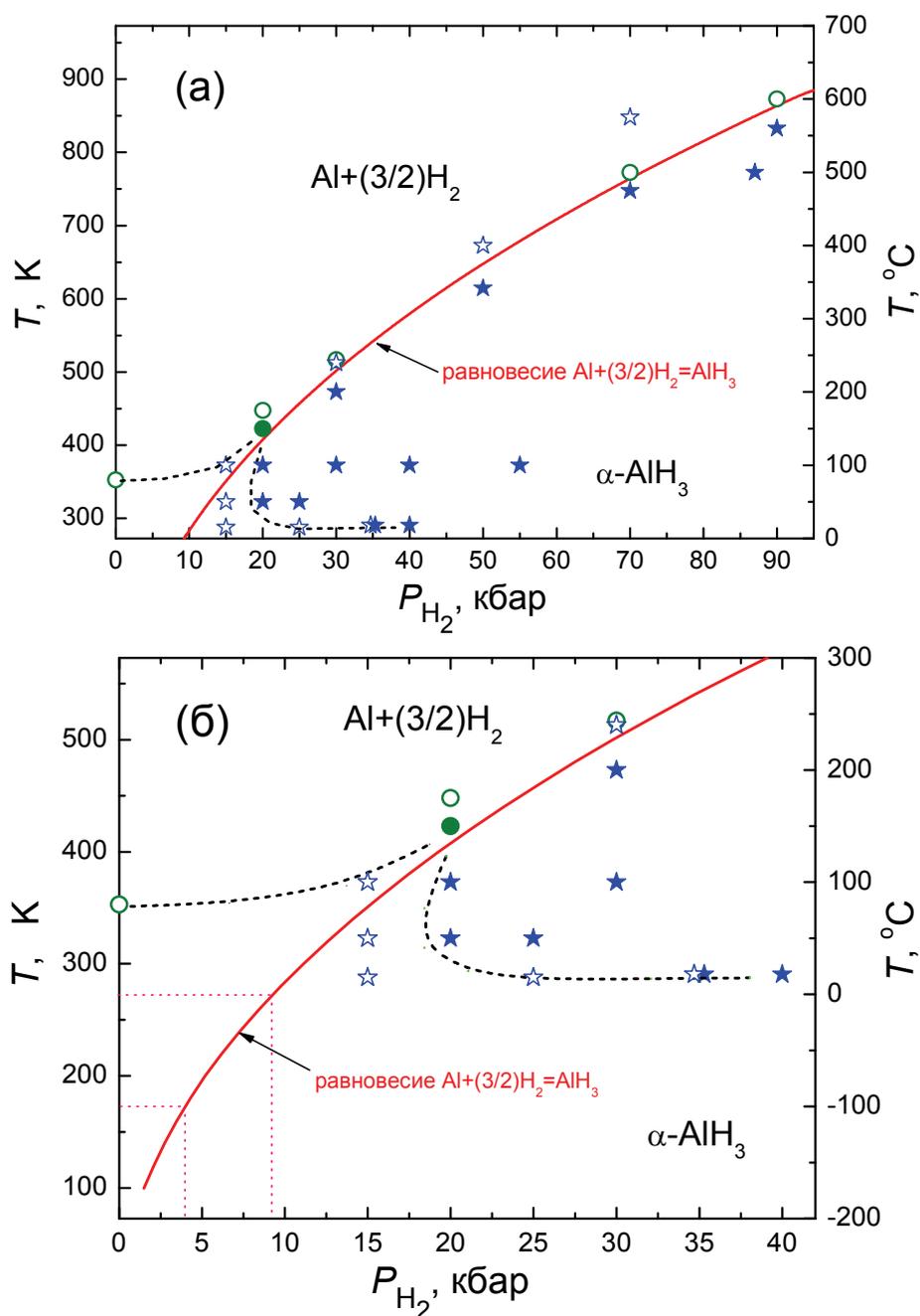


Рис. 5.12. T - P диаграмма системы Al-H. Темные и светлые звездочки указывают условия наличия или отсутствия образования AlH_3 , соответственно. Темные и светлые кружки указывают условия отсутствия или наличия распада AlH_3 . Сплошная линия – та же, что на рис. 5.8. Данные настоящей работы.

температуре. Эти эксперименты позволили нам определить условия распада $\alpha-AlH_3$ (кружки на рис. 5.12(a)).

Линия равновесия $AlH_3 \leftrightarrow Al + (3/2)H_2$ должна лежать между точками образования гидроксида (тёмные синие звездочки) и его распада (светлые кружки). Как можно видеть, расчетная линия лежит в точности между этими двумя

наборами точек, расположенными близко друг от друга. Следовательно, эта линия хорошо представляет равновесие.

Гистерезис превращения $\text{AlH}_3 \leftrightarrow \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ (схематически показан чёрным пунктиром на рис. 5.12) мал при температурах выше 150-100°C и быстро увеличивается при более низких температурах. Как видно из рис. 5.12, минимальное давление водорода, необходимое для образования $\alpha\text{-AlH}_3$, составляет около 20 кбар при температурах 50-100°C.

Хорошее согласие расчетной линии равновесия с экспериментом при повышенных температурах внушает уверенность, что эта линия представляет равновесие $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ также и при пониженных температурах, когда гидрид не образуется и не распадается по кинетическим причинам. Из рис. 5.12(б) видно, что равновесное давление уменьшается приблизительно до 9 кбар при 0°C и до 4 кбар при -100°C. Это означает, в частности, что прямой синтез гидрида из элементов невозможен при более низких давлениях, даже если будет найден катализатор или что-то другое для ускорения кинетики его образования.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1. Гидриды хрома с ГЦК и ГПУ решеткой металла исследованы методом нейтронной дифракции при $T = 8$ К. Установлено, что водород занимает октаэдрические междуузлия в плотноупакованных металлических решетках гидридов, а магнитное упорядочение отсутствует вплоть до гелиевых температур. Последний результат позволил, в основном, завершить построение кривых Полинга-Слэтера для ГЦК и ГПУ сплавов $3d$ -металлов во всем интервале существования ферро- и антиферромагнитного упорядочения.
2. Оба гидроксида CrH исследованы методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН). Этим завершено НРН исследование колебательных спектров моногидридов переходных металлов с октаэдрической координацией водорода. Показано, что энергия фундаментального пика оптических колебаний водорода в моногидридах является монотонной функцией расстояния R между ближайшими атомами водорода и металла и резко возрастает с увеличением R . Предложено объяснение этой аномальной зависимости.
3. Измерены НРН спектры тригибрида и тридейтерида алюминия. Обнаружена высокоэнергетическая область растягивающих оптических колебаний, предсказанная теоретически. Построены спектры плотности фононных состояний $g(E)$ для AlH_3 и AlD_3 .
4. Из $g(E)$ для AlH_3 и AlD_3 рассчитаны зависимости теплоемкости $C_V(T)$ до температуры 1000 К, значительно превышающей $T \leq 400$ К распада этих соединений при атмосферном давлении. Корректность расчета проверена сравнением с экспериментальными зависимостями $C_P(T)$, построенными при температурах до 320–340 К. Необходимые для термодинамических оценок зависимости $C_P(T)$, заметно отличающиеся от $C_V(T)$ при $T > 600$ К, получены путем вычисления поправок к $C_V(T)$ с использованием

температурных зависимостей объема AlH_3 и AlD_3 , измеренных при $80 < T < 370$ К методом рентгеновской дифракции.

5. Из зависимости $C_p(T)$ для AlH_3 рассчитаны его стандартная энергия Гиббса и линия термодинамического равновесия $\text{AlH}_3 = \text{Al} + (3/2)\text{H}_2$ при давлениях водорода до 90 кбар. Экспериментально определены условия образования и разложения AlH_3 при давлениях до 90 кбар и температурах до 900 К. Результаты измерений показали хорошее согласие с проведённым расчётом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **V.E. Antonov**, *J. Alloys Compd.* 2002, Vols. 330-332, pp. 110-116.
2. **Е.Г. Понятовский, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш.** Свойства фаз высокого давления в системах металл-водород. *УФН.* 1982 г., Т. 137, 4, стр. 663.
3. **V.E. Antonov, K. Cornell, B. Dorner, V.K. Fedotov, G. Grosse, A.I. Kolesnikov, F.E. Wagner, H. Wipf.** *Solid State Commun.* 2000, Vol. 113, p. 569.
4. **С.В. Вонсовский,** *Магнетизм.* М. : Наука, 1971. стр. 622.
5. **Y. Fukai**, *J. Alloys Compd.* 2005, Vols. 404-406, pp. 7-15.
6. **Е.Г. Понятовский, И.Т. Белаш.** *Докл. Акад. Наук СССР.* 1975 г., Т. 224, стр. 607.
7. **И.Т. Белаш, Б.К. Пономарёв, В.Г. Тиссен, Н.С. Афонникова, В.Ш. Шехтман, Е.Г. Понятовский.** *ФТТ (Ленинград).* 1978 г., Т. 20, стр. 422.
8. **Y. Fukai, H. Ishikawa, T. Goto, J. Susaki, T. Yagi, J.L. Soubeyroх, D. Fruchart.** *Z. Phys. Chem. N.F.* 1989, Vol. 163, p. 479.
9. **V.E. Antonov, T.E. Antonova, N.A. Chirin, E.G. Ponyatovsky, M. Baier, F.E. Wagner.** *Scripta Mater.* 1996, Vol. 34, p. 1331.
10. **А.В. Иродова, В.П. Глазков, В.А. Соменков, С.Ш. Шильштейн, В.Е. Антонов, Е.Г. Понятовский.** *ФТТ.* 1987 г., Т. 29, стр. 2714.
11. **Y. Fukai, T. Haraguchi, H. Shinomiya, K. Mori.** *Scr. Mater.* 2002, Vol. 49, p. 679.
12. **V.K. Fedotov, V.E. Antonov, A.I. Kolesnikov, A.I. Beskrovnyi, G. Grosse, F.E. Wagner.** *Solid State Commun.* 1998, Vol. 107, p. 787.
13. **V.K. Fedotov, V.E. Antonov, K. Cornell, G. Grosse, A.I. Kolesnikov, V.V. Sikolenko, V.V. Sumin, F.E. Wagner, H. Wipf.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, Vol. 10, p. 5255.
14. **V.A. Somenkov, V.P. Glazkov.** *Z. Phys. Chem. N.F.* 1979, Vol. 117, p. 125.

15. **A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, S.M. Bennington, B. Dorner, V.K. Fedotov, G. Grosse, J.C. Li, S.F. Parker, F.E. Wagner.** *Physica B*. 1999, Vols. 263–264, p. 421.
16. **В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, В.Ф. Дегтярёва, Е.Г. Понятовский, В.И. Ширяев.** *Докл. Акад. Наук СССР*. 1980 г., Т. 252, стр. 1384.
17. **V.E. Antonov, I.T. Belash, V.F. Degtyareva, D.N. Mogilyansky, B.K. Ponomarev, V.Sh. Shekhtman.** *Int. J. Hydrogen Energy*. 1989, Vol. 14, p. 371.
18. **M. Yamakata, T. Yagi, W. Utsumi, Y. Fukai.** *Proc. Jpn. Acad.* 1992, Vol. 68B, p. 172.
19. **V.E. Antonov, K. Cornell, V.K. Fedotov, A.I. Kolesnikov, E.G. Pomyatovsky, V.I. Shiryaev, H. Wipf.** *J. Alloys Comp.* 1998, Vol. 264, p. 214.
20. **V.E. Antonov, I.T. Belash, E.G. Pomyatovskii, V.G. Thiessen, V.I. Shiryaev.** *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1981, Vol. 65, p. K43.
21. **G. Schneider, M. Baier, R. Wordel, F.E. Wagner, V.E. Antonov, E.G. Pomyatovsky, Yu. Kopilovskii, E. Makarov.** *J. Less-Common Met.* 1991, Vols. 172–174, p. 333.
22. **В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, В.Ю. Малышев, Е.Г. Понятовский.** *Докл. Акад. Наук СССР*. 1983 г., Т. 272, стр. 1147.
23. **V.K. Fedotov, V.E. Antonov, T.E. Antonova, E.L. Bokhenkov, B. Dorner, G. Grosse, F.E. Wagner.** *J. Alloys Comp.* 1999, Vol. 291, p. 1.
24. **I.T. Belash, V.Yu. Malyshev, B.K. Ponomarev, E.G. Pomyatovskii, A.Yu. Sokolov.** *Sov. Phys. Solid State*. 1986, Vol. 28, p. 741.
25. **B. Baranowski, R. Wiśniewski.** *Bull. Acad. Polon. Sci.* 1966, Vol. 14, p. 273.
26. **В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Е.Г. Понятовский.** *Докл. Акад. Наук СССР*. 1977 г., Т. 233, стр. 1114.
27. **В.Г. Тиссен, В.Е. Антонов, И.Т. Белаш, Б.К. Пономарёв, Е.Г. Понятовский.** *Докл. Акад. Наук СССР*. 1978 г., Т. 242, стр. 1390.
28. **J. Poźniak-Fabrowska, B. Nowak, M. Tkacz.** *J. Alloys Compd.* 2001, Vol. 322, p. 82.

29. **Y. Fukai, M. Mizutani.** Phase Diagram and Superabundant Vacancy Formation in Cr-H Alloys. *Mater. Trans.* 2002, Vol. 43, p. 1079.
30. **M. Tkacz,** *Polish J. Chem.* 1997, Vol. 71, p. 1735.
31. **G. Albrecht, F.D. Doenitz, K. Kleinstück, M. Betzl.** *Phys. Stat. Sol.* 1963, Vol. 3, p. K249.
32. **V.E. Antonov, M. Baier, B. Dorner, V.K. Fedotov, G. Grosse, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, G. Schneider, F.E. Wagner.** *J. Phys. Condens. Matter.* 2002, Vol. 14, p. 6427.
33. **G.E. Bacon, I.W. Dunmur, J.H. Smith, R. Street.** *Proc. R. Soc.* 1957, Vol. A241, p. 223.
34. **A.I. Kolesnikov, V.E. Antonov, V.K. Fedotov, G. Grosse, A.S. Ivanov, F.E. Wagner.** Lattice dynamics of high-pressure hydrides of the group VI–VIII transition metals. *Physica B.* 2002, Vols. 316-317, pp. 158-161.
35. **D.K. Ross, P.F. Martin, W.A. Oates, R. Khoda Bakhsh.** *Z. Phys. Chem. N. F.* 1979, Vol. 114, p. 221.
36. **V.E. Antonov, T.E. Antonova, V.K. Fedotov, T. Hansen, A.I. Kolesnikov, A.S. Ivanov.** *J. Alloys Compd.* 2005, Vols. 404-406, p. 73.
37. **W. Eichenauer,** *Z. Metallkunde.* 1968, Vol. 59, p. 613.
38. **M. Ichimura, Y. Sasajima, M. Imabayashi, H. Katsuta.** *J. Phys. Chem. Solids.* 1988, Vol. 49, p. 1259.
39. **F.M. Brower, N.E. Matzek, P.F. Reigler, H.W. Rinn, C.B. Roberts, D.L. Schmidt, J.A. Snover, K. Terada.** *J. Am. Chem. Soc.* 1976, Vol. 98, p. 2450.
40. **G.C. Sinke, L.C. Walker, F.L. Oetting, D.R. Stull.** Thermodynamic Properties of Aluminum Hydride. *J. Chem. Phys.* 1967, Vol. 47, p. 2759.
41. **P. Claudy, B. Bonnetot, J.M. Letoffe.** *Thermochim. Acta.* 1978, Vol. 27, p. 205.
42. **S. Orimo, Y. Nakamori, T. Kato, C. Brown, C.M. Jensen.** *Appl. Phys. A.* 2006, Vol. 83, p. 5.
43. **J. Graetz, J.J. Reilly.** *J. Alloys Compd.* 2006, Vol. 424, pp. 262-265.

44. **G. Sandroek, J.J. Reilly, J. Graetz, W.M. Zhou, J. Johnson, J. Wegrzyn.** *J. Appl. Phys. A.* 2005, Vol. 80, p. 687.
45. **J.P. Maehlen, V.A. Yartys.** Aluminum Trihydride Studied by Powder Synchrotron X-Ray Diffraction: Crystal Structure and Thermal Decomposition. [book auth.] Petrovic J., Bautista R.G., Imam A. Chandra D. *Advanced Materials for Energy Conversion III.* s.l. : The Minerals, Metals & Materials Society: Warrendale, PA, 2006, pp. 77-85.
46. **J.W. Turley, H.W. Rinn.** *Inorg. Chem.* 1969, Vol. 8, pp. 18-22.
47. **Volodymyr A. Yartys, Roman V. Denys, Jan Petter Maehlen, Christoph Frommen, Maximilian Fichtner, Boris M. Bulychev and Hermann Emerich.** *Inorg. Chem.* 2007, Vol. 46, pp. 1051-1055.
48. **H.W. Brinks, W. Langley, C.M. Jensen, J. Graetz, J.J. Reilly, B.C. Hauback.** *J. Alloys Compd.* 2007, Vol. 433, p. 180.
49. **H.W. Brinks, C. Browns, C.M. Jensen, J. Graetz, J.J. Reilly, B.C. Hauback.** *J. Alloys Compd.* 2007, Vol. 441, p. 364.
50. **Chris J. Pickard, R.J. Needs.** *Phys. Rev. B.* 2007, Vol. 76, p. 144114.
51. **I.N. Goncharenko, M.I. Eremets, M. Hanfland, J.S. Tse, M. Amboage, Y. Yao, I.A. Trojan.** *Phys. Rev. Lett.* 2008, Vol. 100, p. 045504.
52. **N.W. Ashcroft,** *Phys. Rev. Lett.* 2004, Vol. 92, p. 187002.
53. **J. Graetz, J.J. Reilly, J.G. Kulleck, R.C. Bowman.** *J. Alloys Compd.* 2007, Vols. 446-447, pp. 271-275.
54. **A.I. Kolesnikov, M. Adams, V.E. Antonov, N.A. Chirin, E.A. Goremychkin, Yu.E. Markushkin, M. Prager, I.L. Sashin.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 1996, Vol. 8, p. 2529.
55. **C. Wolverton, V. Ozoliņš, M. Asta.** *Phys. Rev. B.* 2004, Vol. 69, p. 144109.
56. **X. Ke, A. Kuwabara, I. Tanaka.** *Phys. Rev. B.* 2005, Vol. 71, p. 184107.
57. **Yan Wang, Jia-An Yan, M.Y. Chou.** *Phys. Rev. B.* 2008, Vol. 77, p. 014101.
58. **К.С. Гавричев, В.Е. Горбунов, С.И. Бакум, В.М. Гуревич, А.Д. Изотов.** *Неорг. матер.* 2002 г., Т. 38, №7, стр. 803-806.

59. **M. Tkacz, S. Filipek, B. Baranowski.** *Polish Journal of Chemistry.* 1983, Vol. 57, p. 651.
60. **B. Baranowski, M. Tkacz.** *Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge.* 1983, Vol. 135, pp. 27-38.
61. **С.К. Коновалов, Б.М. Булычев.** *Ж. неорг. хим.* 1992 г., Т. 37, стр. 2640.
62. Нейтронный дифрактометр ДН-2. [В Интернете] [Цитировано: 17 апреля 2008 г.] <http://flnp.jinr.ru/151/>.
63. **Ю.З. Нозик, Р.П. Озеров, К. Хенниг.** *Нейтроны и твёрдое тело: В 3-х т. / Т.1 Структурная нейтронография.* М. : Атомиздат, 1979. УДК 539.1.
64. "Use of the Powder Diffraction File", JCPDS - International Centre for Diffraction Data. [book auth.] R. Jenkins, R. Anderson G.J. McCarthy. 1991.
65. **R. A. Young, A. Sakthivel, T.S. Moss and C.O. Paiva-Santos.** *DBWS-9411 User's Guide.* Atlanta : Georgia Institute of Technology, 1995.
66. **F. Izumi, T. Ikeda.** *Mater. Sci. Forum.* 2000, Vols. 321-324, 198-203.
67. **V.B. Zlokazov, V.V. Chernyshov.** *J. Appl. Crystallogr.* 1992, Vol. 25, pp. 447-451.
68. **F. HIPPERT, E. GEISLER, J.L. HODEAU, E. LELIÈVRE-BERNA, J.R. REGNARD, [ed.].** *Neutron and X-ray Spectroscopy.* s.l. : Springer, 2006. ISBN-10 1-4020-3336-2 (HB), ISBN-13 978-1-4020-3336-0 (HB).
69. Нейтронный спектрометр IN-1 BeF. [В Интернете] [Цитировано: 17 апреля 2008 г.] <http://www.ill.eu/in1/characteristics/>.
70. Нейтронный спектрометр прямой геометрии HRMECS. [В Интернете] [Цитировано: 17 апреля 2008 г.] <http://www.pns.anl.gov/instruments/hrmecs/>.
71. Нейтронный спектрометр обратной геометрии NERA-PR. [Online] [Cited: апреля 17, 2008.] <http://flnp.jinr.ru/102/>.
72. **A. Knödler,** *Metalloberfläche.* 1963, Vol. 17, 331.
73. **A.D. Stock, K.J. Hardcastle.** *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1970, Vol. 32, p. 1183.
74. **V.F. Sears,** *Neutron News.* 1992, Vol. 3, p. 26.

75. **D.K. Ross, V.E. Antonov, E.L. Bokhenkov, A.I. Kolesnikov, E.G. Ponyatovsky, J. Tomkinson.** *Phys. Rev. B.* 1998, Vol. 58, p. 2591.
76. **A.I. Kolesnikov, I. Natkaniec, V.E. Antonov, I.T. Belash, V.K. Fedotov, J. Krawczyk, J. Mayer, E.G. Ponyatovsky.** *Physica B.* 1991, Vol. 174, p. 257.
77. **B. Dorner, I.T. Belash, E.L. Bokhenkov, E.G. Ponyatovsky, V.E. Antonov, L.N. Pronina.** *Solid State Commun.* 1989, Vol. 69, p. 121.
78. **J.M. Rowe, J.J. Rush, H.G. Smith, M. Mostoller, H.E. Flotow.** *Phys. Rev. Lett.* 1974, Vol. 33, p. 1297.
79. **T. Fukai, H. Sugimoto.** *J. Phys. F.* 1981, Vol. 11, p. L137.
80. **D.K. Ross,** [book auth.] H. Wipf. *Hydrogen in Metals III.* Berlin : Springer-Verlag, 1997, p. 153.
81. **C. Elsässer, H. Krimmel, M. Fähnle, S.G. Louie, C.T. Chan.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 1998, Vol. 10, p. 5131.
82. **C. Elsässer,** *Ab-initio-Elektronentheorie für Übergangsmetall-Wasserstoff-Verbindungen.* s.l. : Universität Stuttgart, Habilitationsschrift, 1994.
83. **J.J. Rush, J.M. Rowe, and D. Richter.** *Phys. Rev. B.* 1985, Vol. 31, p. 6102.
84. **T.J. Udovic, J.J. Rush, and I. S. Anderson.** *Phys. Rev. B.* 1994, Vol. 50, p. 15739.
85. **J.-C. Li, D.K. Ross.** *J. Phys.: Condens. Matter.* 1994, Vol. 6, p. 10823.
86. **G. Eckold, M. Stein-Arsic, and H.-J. Weber.** *UNISOFT—A Program Package for Lattice-Dynamics Calculations: User Manual.* s.l. : Jülich, IFF KFA, 1986. Jül-Spez-366.
87. **T. Springer, D. Richter.** [book auth.] K. Sköld and D. Price. *Methods of Experimental Physics.* New York : Academic, 1987, p. 131.
88. **A.V. Palnichenko, A.F. Gurov, V.N. Kopylov, K. Kusano, S. Tanuma, E.I. Salamatov.** *Phys. Rev. B.* 1997, Vol. 56, p. 11629.
89. **Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.** *Статистическая физика. Ч. 1.* М. : Наука-физматлит, 1995. Т. 5.

90. **J.P. Maehlen, V.A. Yartys, R.V. Denis, M. Fichtner, Ch. Frommenc, B.M. Bulychev, P. Pattison, H. Emerich, Y.E. Filinchuk, D. Chernyshov.** *J. Alloys Compd.* 2008, in press.
91. **F. Sayetat, P. Fertey, M. Kessler.** *J. Appl. Cryst.* 1998, Vol. 31, pp. 121–127.
92. **B. Baranowski, H.D. Hochheimer, K. Strössner, W. Höhle.** *J. Less-Common Metals.* 1985, Vol. 113, p. 341.
93. **I.N. Goncharenko, V.P. Glazkov, A.V. Irodova, V.A. Somenkov.** Neutron diffraction study of crystal structure and equation of state AlD₃ up to the pressure of 7.2 GPa. *Physica B.* 1991, Vol. 174, pp. 117–120.
94. **E. Grüneisen,** *Ann. Physik.* 1908, Vol. 26, p. 394.
95. **R. Fürth,** *Proc. Cambr. Phil. Soc.* 1941, Vol. 37, pp. 34-54.
96. **В.П.Глушко, [ред.].** *Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник в двух томах.* М. : Изд-во АН СССР, 1962. Т. 2.
97. **M. Tkacz, A. Litwiniuk.** *Alloys Compd.* 2002, Vols. 330-332, p. 89.

Для заметок