

MICROSCOPIC CHARACTERISTICS OF H DIFFUSION AND DIFFUSE SCATTERING OF RADIATIONS IN H.C.P.-Ln-H (FROM THE DATA ON ELECTRICAL-RESISTIVITY RELAXATION)

Tatarenko V.A.*, **Radchenko T.M.**, **Molodkin V.B.**
G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.,
36 Academician Vernadsky Blvd., UA-03680 Kyiv-142, Ukraine

Introduction

Short-range ordering (as well as long-range ordering) exerts a strong influence on many physical properties of the rare earth–hydrogen systems, a review of which has been given in Ref. [1]. The present paper is dedicated to the further theoretical study of the short-range order kinetics of H-isotopes at tetrahedral interstices (see Fig. 1) in h.c.p. lanthanoids (*Ln*), in particular, lutetium (Lu), studied by electrical-resistance measurements.

Kinetics of the short-range order relaxation is controlled by diffusion of atoms on intersite distances, and it is realizing during comparatively short times (i.e. high temperatures are not necessary for its realization). Thus, investigation of the relaxation of short-range order allows to define microscopic characteristics of bulk diffusion—probabilities of atomic jumps in elementary diffusion acts, etc.

Model

The kinetics of short-range ordering of the H-isotopes in lutetium was studied by electrical-resistivity measurements during the isothermal ($T=\text{const}$) annealing [2]. Changes in residual resistivity $\rho(t, T)$ of LuH_c ($c=0,180$ and $c=0,254$) during the isothermal annealing for reasonable times, t , were observed at temperatures from about 150 K to 200 K. During the interstitial diffusion of H atoms in h.c.p.- LuH_c ($0 \leq c < 0,5$) solution, reciprocal relaxation time τ_i^{-1} is proportional to the mobility of H atoms, v_{Hi} , with an efficiency factor χ_i :

$$\tau_i^{-1} = \chi_i(1-c)v_{\text{Hi}}.$$

v_{Hi} has its usual definition given by a Boltzmann distribution,

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

In the last expression, E_{mi} is the migration energy of H atoms over the i -th “scenario”. It corresponds

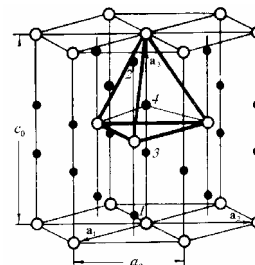


Fig. 1. Location of tetrahedral interstices (●) within the h.c.p. lattice (○—metal atoms at sites).

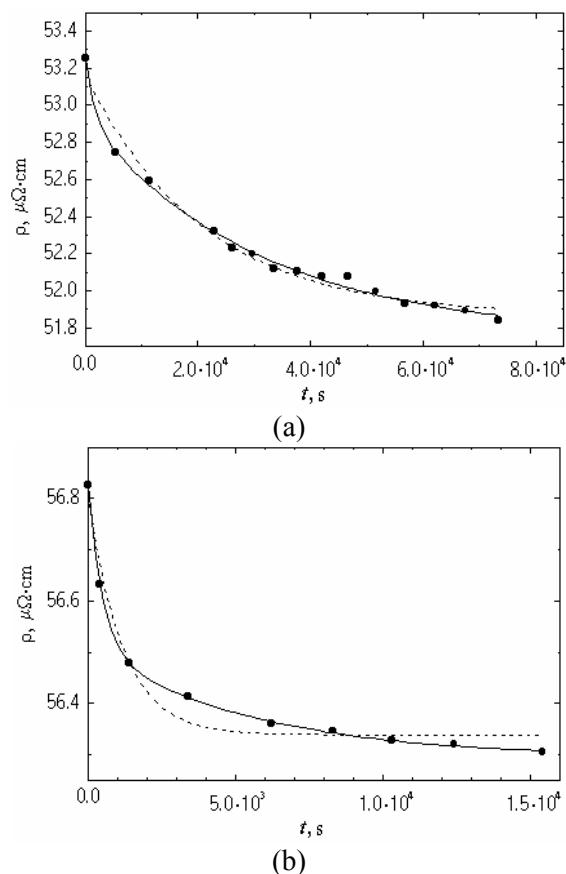


Fig. 2. Dependence of residual electrical resistivity, ρ , on the time of isothermal annealing, t , within the framework of the first-order (dash curve) and second-order (solid curve) kinetics models for polycrystalline h.c.p.- $\text{LuH}_{0,180}$ solid solution at annealing temperatures 161,8 K (a) and 180,2 K (b) (●—experimental data from Ref. [2]).

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

to their activation energy, E_{ai} , in a case of spatial redistribution of H atoms between tetrahedral interstices ($E_{ai} \approx E_{mi}$). So, the temperature dependence of τ_i follows the so-called Arrhenius law:

$$\tau_i = \tau_{0i} e^{E_{mi}/(k_B T)} \text{ with } \tau_{0i} = [\chi_i(1-c)v_{0i}]^{-1}.$$

On the base of experimental results of Ref. [2], relaxations times $\{\tau_i\}$ of electrical resistivity for the polycrystals $\text{LuH}_{0,180}$ and $\text{LuH}_{0,254}$ were estimated within the framework of the first-order,

$$\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T) \approx e^{-t/\tau(T)},$$

and (more realistic) second-order,

$$\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T) \approx A e^{-t/\tau_1(T)} + (1-A) e^{-t/\tau_2(T)},$$

kinetics models; $\Delta\rho(t, T) = \rho(t, T) - \rho_\infty(T)$, $\Delta\rho_0(T) = \rho_0(T) - \rho_\infty(T)$, $\rho(t, T)$ — instantaneous residual electrical resistivity, $\rho_0(T)$ — initial ($t=0$) electrical resistivity at annealing temperature T , $\rho_\infty(T)$ — equilibrium ($t \rightarrow \infty$) electrical resistivity at annealing temperature T , A — “weight” of the first relaxation “scenario”, $(1-A)$ — “weight” of second one. Reality (“advantage”) of the second-order kinetics model can be seen by the help of mean square deviation of approximating curve from the block of experimental data (Fig. 2).

Within the framework of the hypothesis about an identity of maximum characteristic relaxation times of diffuse radiation scattering and relaxation times of electrical resistivity, the time evolution of normalized change of radiation diffuse-scattering intensity was predicted and corresponds to the wave-vector star $\{\mathbf{k}^*\}$, which dominates in mapping a structure of the short-range order (at different quenching and annealing temperatures) for polycrystalline $\text{LuH}_{0,180}$ and $\text{LuH}_{0,254}$ solid solutions. It enables to determine microscopic characteristics of H-atoms’ diffusion between tetrahedral interstices, such as probabilities (or frequencies) of elementary jumps of H atoms, and then parameters of Arrhenius law of their diffusion between interstices.

Results and conclusions

Experimental results obtained in Ref. [2] for h.c.p.- LuH_c ($0.180 \leq c \leq 0.254$) can be easily described by the first-order kinetics model (with one relaxation time) and more realistic second-order kinetics model (with two relaxation times). Both models have a simple exponential behaviour (see Fig. 2).

Estimated values of relaxation time of electrical resistivity for $\text{LuH}_{0,180}$, $\text{LuH}_{0,254}$ solid solutions allowed to plot its Arrhenius temperature

dependence (Fig. 3) within the framework of the first-order kinetics model. Parameters are as follows: $\tau_0 = 1,46 \cdot 10^{-6}$ s, $E_a = 0,33$ eV for $\text{LuH}_{0,180}$, and $\tau_0 = 1,97 \cdot 10^{-8}$ s, $E_a = 0,38$ eV for $\text{LuH}_{0,254}$.

Characterization of residual electrical resistivity (and short-range order) in a given polycrystalline solutions by two relaxation times may be caused by the different probabilities of jumps of interstitial H atoms along the preferential directions of axes ‘ a ’ and ‘ c ’ of h.c.p. lattice of any Lu crystallite (even in a case of the absence of anisotropy of electrical resistivity of polycrystalline h.c.p.- LuH_c as a whole).

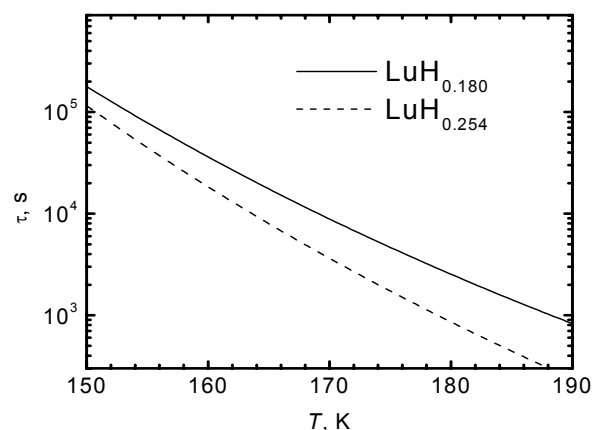


Fig. 3. Arrhenius dependence of relaxation time, τ , of residual electrical resistivity on the temperature, T , within the framework of the model with one relaxation time for polycrystalline h.c.p.- $\text{LuH}_{0,180}$ and h.c.p.- $\text{LuH}_{0,254}$.

References

1. Vajda P. Hydrogen in rare earth metals, including RH_{2+x} -phases. In: Gschneidner K.A., Jr., editor. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 20. Amsterdam: North-Holland, 1995. p. 207.
2. Jung P., Lässer R. Short-range ordering of hydrogen isotopes in lutetium. J. Alloys & Compounds, 1992; 190: 25–29.

МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИФFUЗИИ Н И ДИФFUЗНОГО РАССЕЯНИЯ ИЗЛУЧЕНИЙ В ГПУ-Ln-N (ПО ДАННЫМ О РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЯ)

Татаренко В.А.*, Радченко Т.М., Молодкин В.Б.

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

Введение

Многие физические свойства систем $Ln-N$ [1] обусловлены ближним и дальним порядками. Настоящая работа посвящена дальнейшему теоретическому анализу кинетики ближнего упорядочения изотопов водорода на тетраэдрических междоузлиях (см. рис. 1) в ГПУ лантаноидах (Ln), например, в лутеции (Lu), которая уже многократно детектировалась при помощи измерения остаточного электрического сопротивления.

Кинетика установления равновесного ближнего порядка контролируется диффузией атомов на расстояния порядка междоузельных и осуществляется за сравнительно малые времена (т. е. не требует высоких температур для осуществления). Таким образом, исследование кинетики релаксации ближнего порядка позволяет найти микроскопические характеристики объемной диффузии: вероятности атомных прыжков в элементарных актах диффузии и т. п.

Модель

В работе [2] кинетика ближнего упорядочения изотопов водорода в лутеции была изучена экспериментально по данным электрического сопротивления при изотермическом отжиге. Изменения остаточного удельного электрического сопротивления $\rho(t, T)$ в сплавах LuH_c ($c=0,180$ и $c=0,254$) со временем t наблюдались в интервале температур $T \in (150 \text{ K}, 200 \text{ K})$.

При междоузельном механизме диффузии атомов Н в ГПУ растворе LuH_c ($0 \leq c < 0,5$) обратное время релаксации τ_i^{-1} пропорционально частоте прыжков атомов Н, ν_{Hi} , с фактором эффективности χ_i :

$$\tau_i^{-1} = \chi_i(1-c)\nu_{Hi}.$$

ν_{Hi} задается обычным распределением Больцмана,

$$\nu_{Hi} = \nu_{0i} e^{-E_{mi}/(k_B T)}.$$

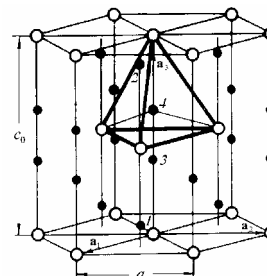
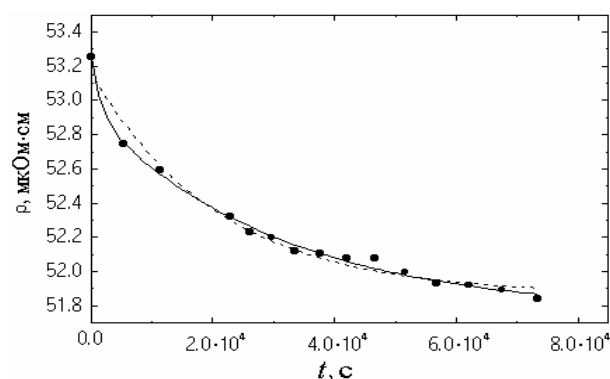
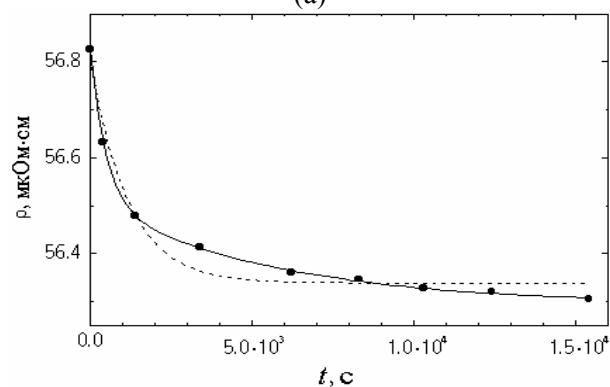


Рис. 1. Расположение тетраэдрических междоузлий (●) внутри ГПУ решетки (○ — атомы металла на узлах).



(а)



(б)

Рис. 2. Зависимость остаточного удельного электрического сопротивления от времени изотермического отжига в рамках моделей кинетики первого (пунктирная кривая) и второго (сплошная кривая) порядков для поликристалла ГПУ твердого раствора $LuH_{0,180}$ при температурах отжига 161,8 К (а) и 180,2 К (б) (● — экспериментальные точки из [2]).

* Факс: (380) 44 4242561

E-mail: tatar@imp.kiev.ua, tarad@imp.kiev.ua, molodkn@imp.kiev.ua

В этом выражении E_{mi} — энергия активации миграции атомов Н по i -тому “сценарию”. В случае пространственного распределения атомов Н на тетраэдрических междоузлиях она соответствует общей энергии активации, E_{ai} , ($E_{ai} \approx E_{mi}$). Таким образом, температурная зависимость τ_i описывается законом Аррениуса:

$$\tau_i = \tau_{0i} e^{E_{mi}/(k_B T)}; \text{ при этом } \tau_{0i} = [\chi_i(1-c)v_{0i}]^{-1}.$$

На основании экспериментальных результатов [2] были оценены времена релаксации $\{\tau_i\}$ электросопротивления для поликристаллов $\text{LuH}_{0,180}$ и $\text{LuH}_{0,254}$ в рамках моделей кинетики первого,

$$\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T) \approx e^{-t/\tau(T)},$$

и (более реалистического) второго,

$$\Delta\rho(t, T)/\Delta\rho_0(T) \approx A e^{-t/\tau_1(T)} + (1-A) e^{-t/\tau_2(T)},$$

порядков; $\Delta\rho(t, T) = \rho(t, T) - \rho_\infty(T)$, $\Delta\rho_0(T) = \rho_0(T) - \rho_\infty(T)$, $\rho(t, T)$ — мгновенное остаточное удельное электросопротивление, $\rho_0(T)$ — начальное ($t=0$) удельное электросопротивление при температуре отжига T , $\rho_\infty(T)$ — равновесное ($t \rightarrow \infty$) удельное электросопротивление при температуре отжига T , A — “вес” первого релаксационного “сценария”, $(1-A)$ — “вес” второго. О реалистичности (“преимущество”) кинетической модели второго порядка можно судить по среднеквадратическому отклонению аппроксимирующей кривой от совокупности экспериментальных точек (рис. 2).

В предположении гипотезы о совпадении наибольших характерных времен релаксации диффузного рассеяния излучений с временами релаксации остаточного электросопротивления была предвидена временная эволюция нормированного изменения интенсивности диффузного рассеяния излучений, соответствующая той звезде волнового вектора \mathbf{k}^* , которая доминирует в отображении структуры ближнего порядка (при заданных температурах закалывания и отжига) для поликристаллических твердых растворов $\text{LuH}_{0,180}$ и $\text{LuH}_{0,254}$. А это дает возможность определить микроскопические характеристики диффузии атомов Н по тетраэдрическим междоузлиям, такие как вероятности (или частоты) элементарных прыжков атомов Н, а значит, и параметры Аррениусовского закона их диффузии по междоузлиям.

Результаты и выводы

Экспериментальные данные, полученные в работе [2] для поликристаллов ГПУ- LuH_c ($0,180 \leq c \leq 0,254$), можно описать кинетической моделью первого порядка (с одним временем

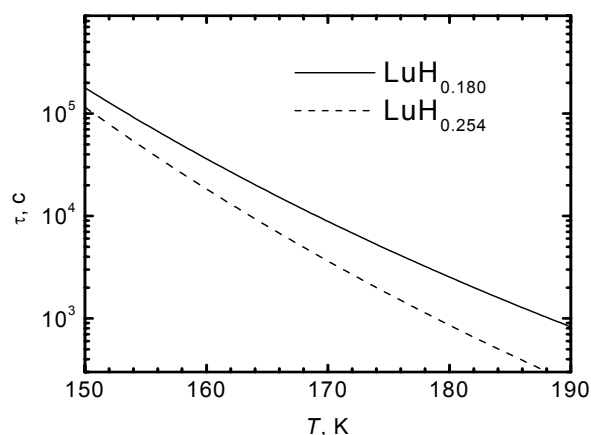


Рис. 3. Аррениусовская зависимость времени релаксации остаточного удельного электрического сопротивления от температуры в рамках модели с одним временем релаксации для поликристаллических ГПУ- $\text{LuH}_{0,180}$ и $\text{LuH}_{0,254}$.

релаксации) или более реалистической моделью кинетики второго порядка (с двумя временами релаксации). Обеим моделям присуще простое экспоненциальное поведение (см. рис. 2).

Оцененные значения времени релаксации удельного электросопротивления для растворов $\text{LuH}_{0,180}$, $\text{LuH}_{0,254}$ дали возможность построить Аррениусовскую температурную зависимость τ (рис. 3) в рамках модели первого порядка. При этом для $\text{LuH}_{0,180}$ $\tau_0 = 1,46 \cdot 10^{-6}$ с, $E_a = 0,33$ эВ, а для $\text{LuH}_{0,254}$ $\tau_0 = 1,97 \cdot 10^{-8}$ с, $E_a = 0,38$ эВ.

Характеристика релаксации остаточного электросопротивления (а значит, и ближнего порядка) в рассматриваемом поликристаллическом растворе двумя временами релаксации (в модели кинетики второго порядка) может быть обусловлена различием вероятностей прыжков внедренных атомов Н вдоль выделенных направлений осей “ a ” и “ c ” ГПУ решетки любого кристаллита Lu (даже в отсутствие анизотропии электросопротивления поликристаллического ГПУ- LuH_c в целом).

Литература

1. Vajda P. Hydrogen in rare earth metals, including RH_{2+x} -phases. In: Gschneidner K.A., Jr., editor. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Vol. 20. Amsterdam: North-Holland, 1995. p. 207.
2. Jung P., Lässer R. Short-range ordering of hydrogen isotopes in lutetium. J. Alloys & Compounds, 1992; 190: 25–29.