

POSITRON ANNIHILATION SITES AND HYDROGEN LOCALIZATION IN NANOCRYSTALLINE Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ ALLOY

Likhtorovich S.P.^{*}, Nishchenko M.M., Saviak M.⁽¹⁾, Gebert A.⁽²⁾

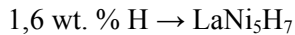
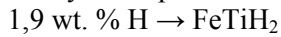
Institute for Metal Physics, N.A.S.U., 36 Vernadsky blvd., Kiev 03142, Ukraine

⁽¹⁾Institute for Materials Science Problems, N.A.S.U., 3 Krzhyzhanivski str., Kiev 03142, Ukraine

⁽²⁾Institute of Metallic Materials, IFW Dresden, P.O. Box 270016, D-01171 Dresden, Germany

Introduction

Efforts in hydride research have been concentrated on designing new, or modifying known, intermetallic hydrides to increase the storing capacity and adjusting their properties to make them capable of delivering hydrogen at useful pressures (~0.1 MPa) and acceptable temperatures (~400...500K). The metal hydrides are relatively massive as compared to the amount of hydrogen they are capable to accumulate:



In this regard, amorphous Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ alloy, which can contain twice as large amount of hydrogen (4 wt. %) simultaneously exhibiting transition to the nanocrystalline state (with an average grain size of 10 nm), is a promising material for a hydrogen storage systems.

Results and discussion

Positrons, as the lightest chemical analogues of protons, can be regarded as a probes of an atomic hydrogen localization sites in the given material due to their ability to be trapped (localized) at the open-volume type defects.

We have studied the size of positron localization sites in amorphous Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ metallic glasses before and after hydrogenization up to 4 wt. % H [B].

The Angular Distributions of Annihilation Photons (ADAP) were measured with a conventional long-slit spectrometer using a ²²Na radioactive positron source of about 1 mCi activity. The dispersion of angular resolution function estimated from positronium narrow-component width in single-crystalline silica was $\sigma_{\text{ang}} = 0.55$ mrad, the value used in calculation of ADAP smearing at the parabola cut-off angle, σ_p^2 , caused by the positron movement with average momentum p:

$$\sigma_{\text{res}}^2 = \sigma_p^2 + \sigma_{\text{ang}}^2,$$

Here σ_{res}^2 is the dispersion of an effective angular resolution function that is found during deconvolution of ADAP spectra into the sum of parabolic and Gaussian components.

Then, using an uncertainty relation we can calculate the positron localization radius, σ_x (dispersion of the positron density at the defect), which is assumed to be proportional to the defect size:

$$\sigma_p \cdot \sigma_x = \hbar/2,$$

where \hbar is the Planck constant.

The results of the positron annihilation measurement of open-volume defect sizes (the vacancy in crystalline Mg and quasivacancies in amorphous and nanocrystalline Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ +4 wt.% H) are shown in Fig. 1.

It is seen, that the measured vacancy radius in crystalline Mg is almost twice larger than that of quasivacancy in amorphous Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀. This is consistent with an experimentally confirmed conclusion that the size of the vacancy-like defects in all types of metallic glasses is always smaller than that of a vacancy in crystalline counterpart [2]. Concentration of such free-volume defects is sufficient to ensure "saturated" positron trapping and amounts to 1 at. % [3].

Hydrogenized sample undergoes transition to the nanocrystalline state (average grain size of 10 nm) characterized by further reduction of positron-trapping centres (quasivacancies located at the grain boundaries). This can be attributed to the fact that positrons are only able to occupy the smallest holes as the largest of them are already filled with hydrogen.

The reversible temperature effect observed for both amorphous and nanocrystalline samples (the data were averaged over 7 heating-cooling cycles) is related to the relatively low positron binding energy. If the energy difference between the localized level and continuum (delocalized) states is comparable with a thermal energy $\sim kT$ (0.025 eV at room temperature), at higher temperatures there is a higher probability for a positron to

* E-mail: pozit@imp.kiev.ua

explore a few close defects and find the deepest one where it finally annihilates.

Interestingly enough, the same temperature effect on the size of the positron trapping centres is observed in magnesium-rich Mg70Zn30 metallic glass [A]: at 80K (liquid nitrogen temperature)

positron localization radius is 0.46 nm, while at the room temperature it increases to 0.62 nm. This phenomenon can also be explained in terms of thermally activated detrapping from shallow (and narrow) traps with subsequent localization of the positron at deeper and wider traps.

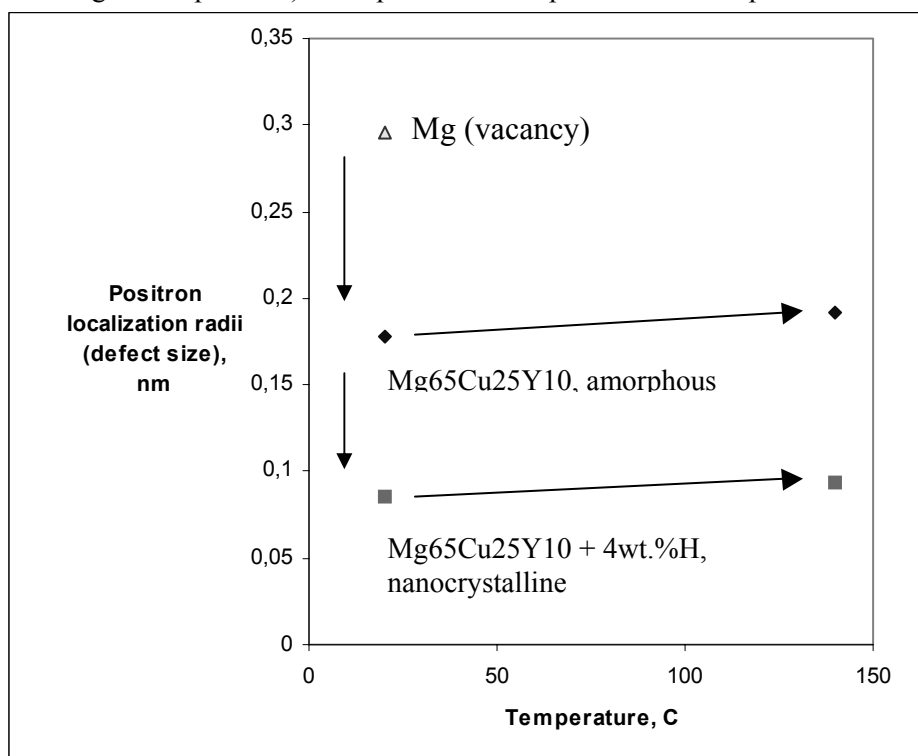


Fig. 1. Positron localization radii (mean open-volume defect sizes) in crystalline magnesium (vacancies, Δ), amorphous (◇) and nanocrystalline (□) Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ + 4 wt. %H alloys. Arrows indicate defect size variation with temperature, composition and hydrogen content.

Conclusions.

1. Average size of quasivacancy in amorphous Mg₆₅Y₁₀Cu₂₅ is about half that of the vacancy in crystalline Mg.
2. Hydrogen accumulation leads to further decrease of (unoccupied) quasivacancies in the intergrain boundaries of nanocrystalline alloy as the largest of them are filled with hydrogen.
3. The (reversible) temperature effect indicates that the positron binding energy in quasivacancy is relatively low (<0,1 eV) so that thermal detrapping results in positron's transfer to the larger (deeper) defects.

References

1. Gebert A., Wolff U., Savyak M., Eckert J., Schultz L. Stability and Electrochemical Properties

- of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ Metallic Glass. Science of Metastable and Nanocrystalline Materials, Proc. Int. Symp., Denmark, 2001, p. 441.
2. Triftshauser W., Kogel G. The annihilation of positrons in metallic glasses of various types. In: Conf. Metallic Glasses: Science and Technology. Vol. 1 Budapest 1980, p.347.
3. Vehanen A., Lynn K. G., Schultz P. J. et al. Variable-energy positron studies of metallic glasses. Phys. Rev. B. 1984; 29 (5): 2371 – 2381.
4. Shiotani N., Sakai N., Sekizawa H., Mizoguchi T. Electrons and Positrons in Amorphous Mg₇₀Zn₃₀. Journ. Phys. Soc. Jap. 1981; 50 (3): 828 – 834.

ЦЕНТРЫ АННИГИЛЯЦИИ ПОЗИТРОНОВ И ЛОКАЛИЗАЦИИ ВОДОРОДА В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СПЛАВЕ Mg65Cu25Y10

Лихторович С.П.^{*}, Нищенко М.М., Савяк М.⁽¹⁾, Геберт А.⁽²⁾

Институт металлофизики НАНУ,

пр. Академика Вернадского, 36, Киев-142, 03680 Украина

⁽¹⁾Институт проблем материаловедения НАНУ,

ул. Кржижановского, 3, Киев-142, 03680 Украина

⁽²⁾Институт металлических материалов, 270016, D-01171 Дрезден, Германия

Введение

Исследования гидридов в качестве материалов-накопителей водорода направлены как на создание новых, так и модифицирование известных гидридов интерметаллических соединений с целью увеличения их аккумулирующей способности. Кроме того, эти материалы должны сохранять и отдавать водород в условиях, приемлемых для практического использования (давление ~0.1 МПа, температура ~400...500К). Большинство гидридов металлов относительно массивны по отношению к количеству накапливаемого водорода:



В этом отношении аморфный сплав состава Mg65Cu25Y10, способный накапливать вдвое большее количество водорода (4 мас. %) при одновременном переходе в нанокристаллическое состояние (средний размер зерна ~10 nm) [1] является перспективным материалом для систем хранения водорода.

Результаты и обсуждение

Позитроны в качестве легчайших химических аналогов протонов могут служить неразрушающими “зондами” для определения мест локализации водорода в материалах благодаря известному явлению захвата, т. е. способности позитронов локализоваться в дефектах типа свободного объема.

В настоящей работе методом позитронной аннигиляции исследовались центры локализации позитронов в аморфных металлических сплавах Mg65Cu25Y10 до и после насыщения водородом (4 мас. %), Угловое распределение аннигиляционных фотонов (УРАФ) измерялось в стандартной длинно-щелевой геометрии. Спектры УРАФ аппроксимировались суперпозицией параболической и гауссовой компонент, а по степени размытия спектров вблизи фермиевского угла,

связанного с движением локализованного позитрона, определялся радиус локализации позитрона в дефекте, σ_x (дисперсия позитронной плотности) из соотношения неопределенностей:

$$\sigma_p \cdot \sigma_x = \hbar/2.$$

Здесь \hbar – постоянная Планка, а σ_p – дисперсия импульса позитрона.

Результаты исследования вакансий в кристаллическом Mg и квазивакансий в аморфном и нанокристаллическом сплаве Mg65Cu25Y10 +4 wt.% H приведены на Рис. 1.

Измеренный радиус вакансии в кристаллической решетке Mg почти вдвое меньше радиуса квазивакансии в аморфном сплаве Mg65Cu25Y10, что согласуется с известными результатами позитронных исследований, согласно которым размеры вакансионноподобных дефектов в металлических стеклах всех типов меньше размера вакансии в кристаллическом базовом металле [2]. Концентрация таких дефектов в аморфных сплавах достаточна для насыщающего захвата позитронов и составляет около 1 ат. % [3].

Насыщение водородом приводит к переходу аморфного сплава в нанокристаллическое состояние (средний размер зерна 10 nm), которое характеризуется дальнейшим уменьшением размера дефектов, захватывающих позитроны (квазивакансий, находящихся в разупорядоченных межзеренных границах). Это связано с тем, что позитроны могут занимать лишь самые мелкие дефекты, поскольку наибольшие из них уже заняты водородом.

Обратимый температурный эффект, наблюдаемый как в аморфном, так и в нанокристаллическом образцах (приведенные на Рис. 1 данные усреднены по 7 циклам нагрев-охлаждение) может быть объяснен относительно небольшой величиной энергии связи позитрона с дефектом. Когда расстояние

* E-mail: pozit@imp.kiev.ua

между локализованным энергетическим уровнем и континуумом делокализованных состояний сравнимо с тепловой энергией $\sim kT$ (0,025 эВ при комнатной температуре), с повышением температуры позитрон с большей вероятностью может покинуть первоначальный

дефект и локализоваться в более глубоком и широком соседнем, где он в конечном итоге и аннигилирует.

Интересно отметить, что аналогичный температурный эффект наблюдался в

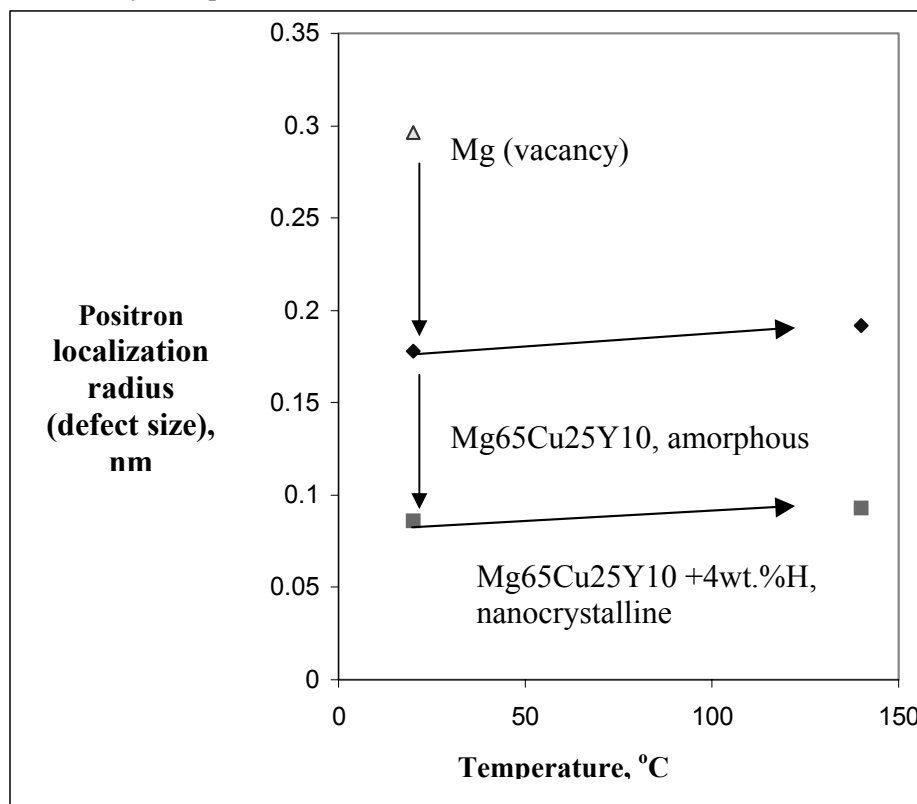


Рис. 1. Радиусы локализации позитрона (средний размер дефекта) в поликристаллическом Mg (вакансии, Δ), исходном аморфном (\diamond) и нанокристаллическом сплаве Mg65Cu25Y10 + 4 wt. %H (\square).

аморфном сплаве Mg70Zn30 [4]: при 80K радиус локализации позитрона составлял 0,46 нм, а при комнатной температуре он возрастал до 0,62 нм. Это также может быть связано с термическим активированным уходом позитронов из наиболее мелких дефектов с последующей локализацией в более глубоких.

Выводы

1. Средний размер квазивакансий в аморфном сплаве Mg65Y10Cu25 примерно вдвое меньше размера вакансии в кристаллическом Mg.
2. Насыщение водородом приводит к дальнейшему уменьшению размера зондируемых позитронами (незанятых водородом) квазивакансий в межзеренных границах нанокристаллического сплава.
3. Энергия связи позитрона с квазивакансией менее 0,1 эВ, что приводит к термически активированному уходу позитронов из

наиболее мелких дефектов при повышении температуры.

Литература

1. Gebert A., Wolff U., Savyak M., Eckert J., Schultz L. Stability and Electrochemical Properties of Mg₆₅Cu₂₅Y₁₀ Metallic Glass. Science of Metastable and Nanocrystalline Materials, Proc. Int. Symp., Denmark, 2001, p. 441.
2. Triftshauser W., Kogel G. The annihilation of positrons in metallic glasses of various types. In: Conf. Metallic Glasses: Science and Technology. Vol. 1 Budapest 1980, p.347.
3. Vehanen A., Lynn K. G., Schultz P. J. et al. Variable-energy positron studies of metallic glasses. Phys. Rev. B. 1984; 29 (5): 2371 – 2381.
4. Shiotani N., Sakai N., Sekizawa H., Mizoguchi T. Electrons and Positrons in Amorphous Mg₇₀Zn₃₀. Journ. Phys. Soc. Jap. 1981; 50 (3): 828 – 834.