

УДК 537.322 669.788

ТЕРМОЭДС СИСТЕМЫ Nb—H ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 300—420 К

Н. И. Сорокина

Получены зависимости удельного электросопротивления и термоэдс NbH_x от температуры (300—420 К) и состава ($x=0.05\div 0.92$). Представлены концентрационные зависимости термоэдс $S(x)$ при $T=405$ К (в области α -, α' -фаз) и при $T=304$ К в области $\alpha+\beta$ -, β -фаз. Обнаруженные аномалии в $S(x)$ при $T=405$ К обсуждаются в рамках модели термодинамических свойств и взаимодействий водорода в металлах группы ниобия, предложенной В. Г. Ваксом и В. Г. Орловым.

В гидридах ниобия водород при высоких температурах хаотически распределен по тетраэдрическим междоузлиям изотропно расширенной ОЦК решетки ниобия. При составе NbH занята только 1/6 всех тетрапор. Относительно высокая подвижность внедренных атомов водорода позволяет считать его «решеточным газом» и все фазовые переходы, происходящие в системе Nb—H при понижении температуры, связать с изменением агрегатного состояния решеточного элемента. Так, переход $\alpha - \alpha'$ — это конденсация решеточного газа, а $\alpha' \rightarrow \beta$ кристаллизация решеточной жидкости.

В α' -, β -фазах гидридов наблюдается эффект «блокировки» — вокруг занятого водородом междоузлия первые три координационные сферы в решетке пор оказываются свободными.

Процессы упорядочения в гидридах обусловлены взаимодействиями между внедренными атомами водорода; при этом принято считать, что основные вклады дают сильное и дальнедействующее деформационное (через поля упругих искажений матрицы) и экранированное «электронное» взаимодействия. В [1] показана необходимость учета эффекта блокировки в теории фазовых переходов $\alpha' - \alpha$.

Структурные, фононные, электронные свойства гидридов металлов группы ниобия изучены наиболее полно [2], однако микроскопические теории для этих систем пока не развиты и для интерпретации экспериментов обычно используют только простейшие модели.

Это связано с общей неразработанностью методов статистического описания сплавов внедрения, для которых характерны сильные и дальнедействующие взаимодействия внедренных атомов.

Недавно появилась работа Вакса и Орлова [3], в которой обсуждается важность учета эффектов изменения электронной структуры. Оценивая из имеющихся экспериментальных данных параметры H—H-взаимодействий и рассчитывая на основе полученных оценок термодинамические свойства, эти авторы получили существенную информацию о свойствах водорода в неупорядоченных фазах гидридов. Так, получены указания на то, что при $x < 0.6$ водород в NbH_x находится в основном квазиатомном состоянии, а при $x > 0.6$ происходит заметная делокализация электронов водорода и переход их в $s-d$ -зону. Этим, по мнению авторов [3], объясняется тот факт, что наблюдаемое удельное электросопротивление $\rho(x)$ в α -фазе NbH_x имеет острый максимум при $x \sim 0.6$, т. е. при $x < 0.6$ «примесные» электроны в основном квазилокализованы и увеличение x

приводит только к росту числа рассеивателей. Однако при $x > 0.6$ начинается заметный переход примесных электронов в $s-d$ -зону и $\rho(x)$ падает как вследствие увеличения числа носителей, так и в связи с уменьшением плотности электронных состояний на уровне Ферми.

В соответствии с этими представлениями в [3] предсказывается резкая концентрационная зависимость термоэдс $S(x)$ в α -фазе NbH_x вблизи $x_s \sim 0.6$.

Данная работа посвящена определению концентрационной и температурной зависимостей термоэдс в неупорядоченных фазах α , α' NbH_x . Эти фазы имеют структуру ОЦК с параметром решетки, линейно увеличивающимся с ростом концентрации водорода [2]. Ранее, в работе [4] по измерению термоэдс гидридов ниобия, представлена концентрационная зависимость $S(x)$ для NbH_x при комнатной температуре, где эти сплавы $x < 0.71$ двухфазны [2]. Было найдено, что термоэдс гидридов отрицательна при $T=300$ К и имеет небольшой минимум $S=-4.5$ мкВ/К при $x=0.43$.

Поскольку в чистом ниобии термоэдс при $T=300-600$ К очень мала и практически не зависит от температуры [5], то можно предположить, что все качественные изменения $S(x, T)$ в α - и α' -фазах NbH_x в основном связаны с изменением электронного состояния водорода.

1. Эксперимент

В работе измерялись удельные электросопротивления $\rho(x, T)$ и термоэдс $S(x, T)$ гидридов ниобия при $T=300-420$ К, $x=0.05-0.93$, где происходит ряд фазовых переходов типа распада и упорядочения [2]. Часть образцов из этой серии исследовалась ранее, и их низкотемпературные свойства описаны в [6].

На рис. 1 наши данные для $\rho(x)$ при $T=405$ К сравниваются с данными работы [7], где $\rho(x)$ измерялась на образце ниобия высокой чистоты, который насыщался водородом электролитически. Из этого рисунка видно, что сопротивление исследуемых гидридов при $x=0.55-0.79$ больше, чем [7], и максимум $\rho(x)$ несколько смещен в сторону больших концентраций $x_{max}=0.67$. Возможно, что эти расхождения связаны с наличием в наших образцах легких примесей типа О, N, С,¹ которые, помимо дополнительных центров рассеяния, являются еще и ловушками водорода [2].

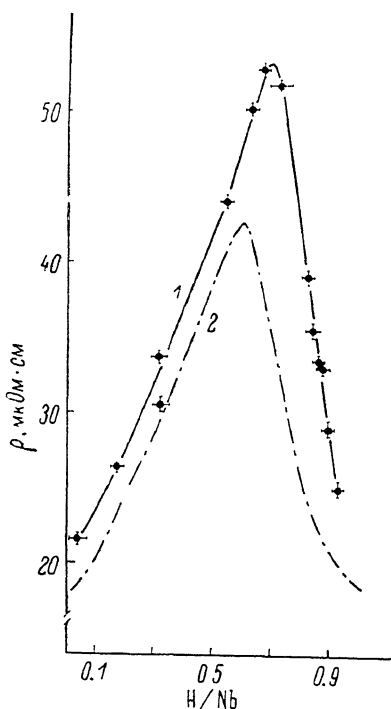


Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления $\rho(x)$ NbH_x от концентрации водорода при $T=405$ К.

1 — наст. раб., 2 — [7].

Термоэдс образцов измерялась двумя методами. В первом к образцу приваривались головки медь-константановых термопар, медные провода которых служили потенциальными вводами для измерения как сопротивления, так и термоэдс. Во втором методе медные провода приклеивались

¹ По данным масс-спектрального анализа, содержание контролируемых примесей в гидридах (в ат.%) следующее: $NbH_{0.05}$ — азота 0.1, углерода 3, кислорода 2.5; $NbH_{0.93}$ — азота 0.01, углерода 0.3, кислорода 0.15.

к образцу серебряной пастой и с противоположной стороны к ним через изолирующий клей БФ-2 приклеивались головки дифференциальной терморпары; еще одна терморпара приклеивалась посредине для определения T_{cp} .

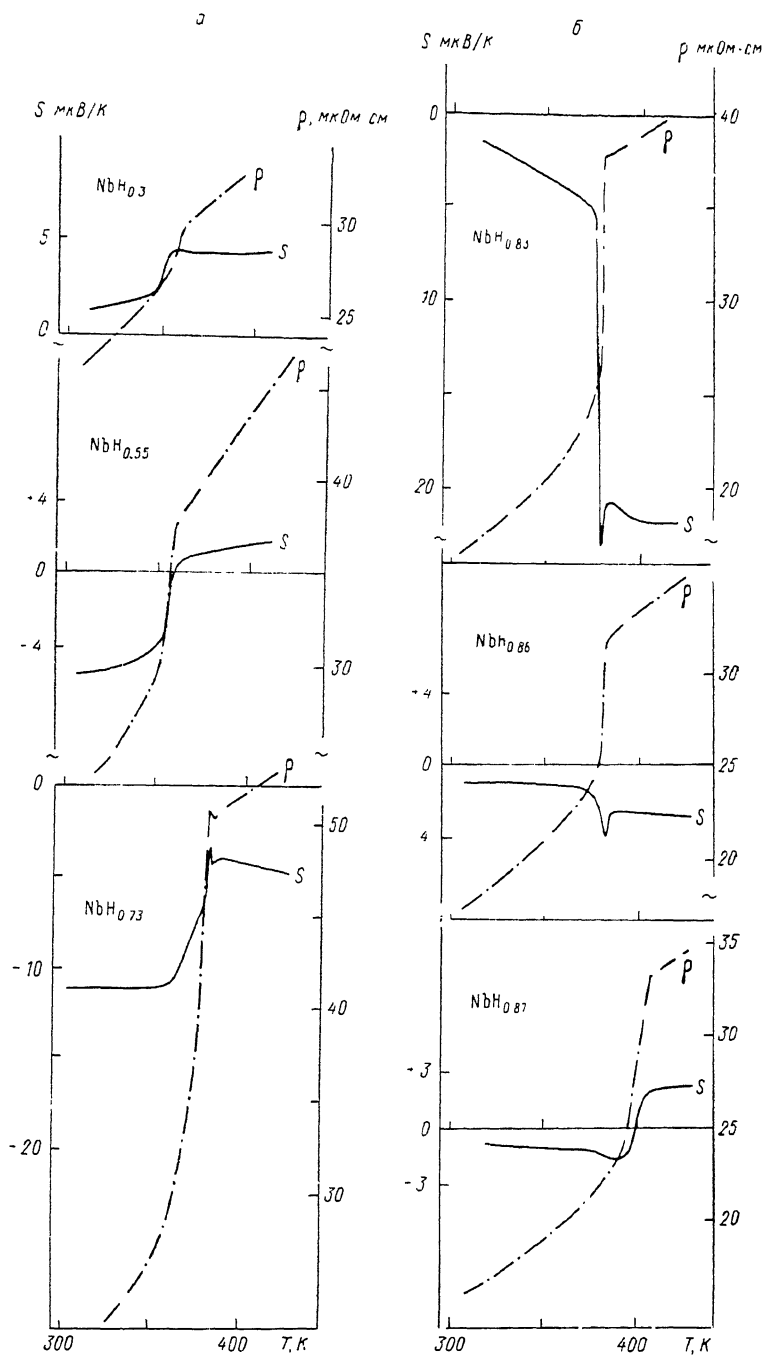


Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления $\rho(T)$ и термоэдс $S(T)$ гидридов ниобия в районе ФП.

а: для $NbH_{0.3}$ и $NbH_{0.55}$ $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha + \beta$, для $NbH_{0.73}$ $\alpha' \rightarrow \beta$; б: для $NbH_{0.85}$, $NbH_{0.86}$ и $NbH_{0.87}$ $\alpha' \rightarrow \beta$.

Скорость нагрева образцов была 1—2 град/мин. Разность температур между контактами составляла 2—4 К. Абсолютная термоэдс образцов рассчитывалась по формуле

$$S_{\text{NbH}_x}(T) = \left[S_{\text{Cu}}(T) + \frac{\Delta V_{\text{NbH}_x/\text{Cu}}}{\Delta T} \right] \text{ мкВ/К.}$$

Точность определения электросопротивления была $\pm 4\%$, термоэдс ± 0.1 мкВ/К.

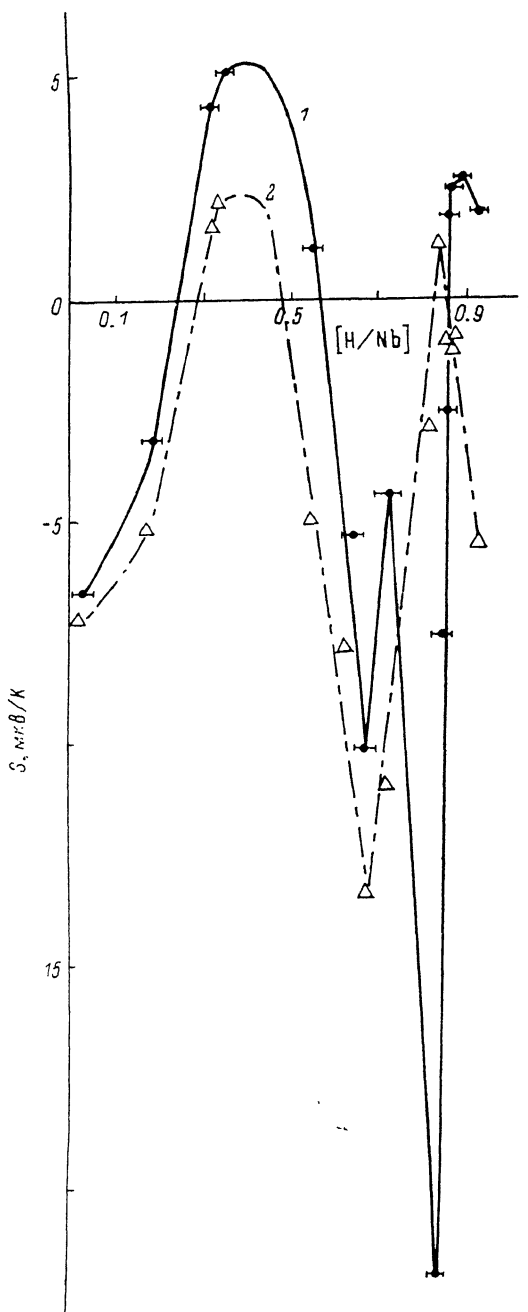


Рис. 3. Концентрационные зависимости термоэдс $S_i(x)$ NbH_x при $T=405$ (1) и 340 К (2).

Использование двух методов измерения термоэдс было связано с тем, что образцы NbH_x хрупкие и приваренные головки термопар в некоторых случаях имели слабую механическую прочность. Однако при хороших контактах совпадение значений термоэдс, измеренных этими методами, было достаточно хорошее — разница не превышала 5%.

2. Результаты экспериментов и обсуждение

На рис. 2, а, б представлены зависимости $\rho(T)$ и $S(T)$ NbH_x при фазовых переходах (ФП) типа распада ($x < 0.7$) и типа упорядочения при $x > 0.71$. Из этих рисунков видно, что в обоих случаях термоэдс гидридов в температурной области до и после ФП почти не зависит от температуры. У $\text{NbH}_{0.3}$ и $\text{NbH}_{0.55}$ при ФП $\alpha + \alpha' \rightarrow \alpha + \beta$ наблюдаются небольшие скачки ρ , S . При ФП $\alpha' \rightarrow \beta$ у $\text{NbH}_{0.73}$ сопротивление изменяется значительно, а термоэдс не очень сильно. Наиболее резкое изменение $S(T)$ при $\alpha' \rightarrow \beta$ -переходе видно на образце $\text{NbH}_{0.83}$; у гидридов $\text{NbH}_{0.86}$ и $\text{NbH}_{0.87}$ скачок сопротивления при $\alpha' \rightarrow \beta$ -переходе почти такой же, как и у $\text{NbH}_{0.83}$, однако термоэдс при этом изменяется не очень резко.

Наиболее интересными кажутся изотермические концентрационные зависимости $S(x)$ при $T=405$ К в области α, α' -фаз и при $T=340$ К после ФП (рис. 3). Они показывают, что термоэдс гидридов ниобия очень чувствительны к содержанию водорода.

Отметим, что поведение термоэдс $S(x)$ исследуемых гидридов при $T=405$ К неплохо согласуется с недавними измерениями $S(x)$ гидридов ниобия, где $x=0 \div 0.28$ и $T=453 \div 493$ К [8].

На кривой $S(x)$ при $T=405$ К видно, что термоэдс NbH_x плавно изменяется при $x=0.05 \div 0.67$. Далее, как и предсказывает теория [9], в области резкого изменения $\rho(x)$ (в нашем случае при $x_s=0.67$) происходит резкое изменение поведения $S(x)$ — она растет у $\text{NbH}_{0.73}$ и падает, достигая значения $S=-22$ мкВ/К, у $\text{NbH}_{0.83}$. Такое поведение согласуется с предложенной в [3] моделью, согласно которой при $x > x_s$ начинается «делокализация» электронов внедренного водорода, их переход в $s-d$ -зону. При этом уровень Ферми сплава начинает смещаться в область больших энергий. Как обсуждалось в [9], при дальнейшем увеличении концентрации водорода уровень Ферми может пройти через особую точку (резкий минимум) в плотности состояний, полученной в зонных расчетах для NbH , что должно приводить к резкой особенности в термоэдс. Этим можно объяснить наблюдаемую аномалию $S(x)$ при $x=0.83$.

На рис. 3 представлена также кривая $S(x)$ при $T=340$ К, когда гидриды ниобия NbH_x при $x < 0.71$ двухфазны ($\alpha + \beta$), а при $x > 0.71$ однофазны (β -фаза). Отметим, что при переходе из области ($\alpha + \alpha'$) в область ($\alpha + \beta$) концентрационная зависимость термоэдс качественно не меняется по сравнению с $S(x)$ при $T=405$ К. Однако при $x > 0.71$ происходит изменение вида $S(x)$.

В заключение автор выражает признательность В. Г. Ваксу за идею проведения этих экспериментов и обсуждения результатов, Н. А. Николаеву за ценные советы по работе, Г. Мессёрек за помощь в измерениях, В. А. Давыдову за проведение масс-спектрального анализа образцов.

Список литературы

- [1] Вакс В. Г., Зейн Н. Е., Зиненко В. И., Орлов В. Г. // ЖЭТФ. 1984. Т. 87. № 6. С. 2030—2046.
- [2] Водород в металлах: Пер. с англ. М., 1981. Т. 1, гл. 34. Т. 2, гл. 8.8.
- [3] Vaks V. G., Orlov V. G. // J. Phys. F. 1988. V. 18. N 5. P. 883—895.
- [4] Андриевский Р. А., Савин В. И., Лютиков Р. А. // ЖНХ. 1972. Т. 17. № 4. С. 915—919.
- [5] Термоэлектродвижущая сила: Пер. с англ. М., 1980. § 5.2.1.
- [6] Сорокина Н. И., Евдокимова В. В., Куземская И. Г., Маркин В. Я., Савин В. И., Собоко А. А. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 4. С. 969—937; Сорокина Н. И., Евдокимова В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 1. С. 218—220.
- [7] Welter J. M., Schondube F. // J. Phys. F. 1983. V. 13. N 2. P. 529—532.
- [8] Vaks V. G., Zinenko V. I. // J. of Physics: Condensed Matter. 1989. V. 1. N 8. P. 1611—1627.
- [9] Peterson D. T., Kim S. J. // Scripta Metallurgica. 1988. V. 22. N 3. P. 365—368.