

6. При окончательном спаде эффективного поля под действием собственного размагничивающего поля ниже 22 Э скорость границ падает ниже значения 50 м/с и подвижность уменьшается еще на порядок: $\mu_3 \approx 1,7$ м/(с·Э).

В заключение отметим, что эпитаксиальные феррит-гранатовые пленки с ориентацией (210) являются удобным модельным объектом, пригодным для физического исследования динамики доменных стенок и для изучения процессов импульсного намагничивания.

Авторы выражают благодарность А. М. Балбашову (МЭИ) за предоставленные образцы и В. И. Козлову (МГУ) за проведенные измерения константы затухания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильичева Е. Н., Клущина А. В., Усманов Н. Н. и др. // Вестн. Моск. ун-та. Физ. Астрон. 1994. 35, № 2. С. 59.
2. Kopishi S. // IEEE Trans. Magn. 1983. Mag. 19, N 5. P. 1838.
3. Бажажин Г. А., Ильичева Е. Н., Мушенкова И. В. и др. // ЖТФ. 1985. 55, № 2. С. 396.
4. Малоземов А., Слозуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. М., 1982.
5. Эшенфельдер. А. Физика и техника цилиндрических магнитных доменов. М., 1983.
6. Landau L. D., Lifshits E. M. // Phys. Zs. Sovjetunion. 1935. 8, N 2. P. 153.

Поступила в редакцию
01.03.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 6

УДК 669.017.03:533.77

ПОГЛОЩЕНИЕ ВОДОРОДА ПОЛИМОРФНЫМИ МОДИФИКАЦИЯМИ C14 И C15 СПЛАВА $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$

Ф. Терра, А. С. Илюшин, И. А. Никанорова, И. А. Авдеева

(кафедра физики твердого тела)

Исследовано поглощение водорода сплавами $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$, находящимися в виде двух полиморфных модификаций — гексагональной C14 и кубической C15.

Из литературы известно [1], что соединения редкоземельных металлов с 3d-переходными металлами стехиометрии RM_2 , кристаллизующиеся в структурных типах фаз Лавеса C14 и C15, являются хорошими поглотителями водорода. В результате происходит образование гидридов RM_2H_n , которые могут представлять интерес в качестве экологически чистых источников энергии. С этой точки зрения интересно изучить процесс поглощения водорода редкоземельными интерметаллидами RM_2 со структурами типа C14 и C15.

Согласно [2], соединение $DuMn_2$ при обычных условиях синтеза кристаллизуется в структурном типе кубической фазы Лавеса C15. Использование метода синтеза при высоких давлениях дает возможность получить для $DuMn_2$ метастабильную полиморфную модификацию — гексагональную фазу Лавеса типа C14 [3]. Это обстоятельство позволяет провести сравнительное изучение процесса поглощения водорода соединением $DuMn_2$, имеющим один и тот же химический состав, но различные, хотя и родственные, атомно-кристаллические структуры: гексагональную типа C14 и кубическую типа C15.

В настоящей работе исследовано поглощение водорода сплавами $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$, находящимися в виде двух полиморфных модификаций: гексагональной $C14$ и кубической $C15$. Использование 5%-го замещения атомов марганца атомами железа было предпринято для того, чтобы в дальнейшем иметь возможность использовать метод мессбауэровской спектроскопии.

Сплав $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$ был получен из Du чистотой 99,9% и Fe и Mn чистотой 99,99% в индукционной печи в атмосфере аргона по методике, описанной в работе [4]. После плавки слиток был подвергнут гомогенизирующему отжигу в течение двух недель при температуре 900 °С.

Затем часть слитка была использована для синтеза фазы высокого давления по методике, разработанной в Институте физики высокого давления РАН [5]. Синтез был осуществлен в камере высокого давления типа «Торойд» методом закалки из расплава. Давление в момент закалки составляло 60 кбар.

Изучение фазового состава и атомно-кристаллической структуры сплавов $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$ в исходном состоянии и после наводороживания проводилось на порошковых образцах в фильтрованном излучении от медного анода на дифрактометре ДРОН-3М. Запись дифракционных спектров осуществлялась автоматически на диаграммную ленту потенциометра.

Процессы поглощения водорода сплавами изучались методом термопьезоанализа (ТРА — Termopiezic Analysis) на автоматизированной установке, детально описанной в работе [6]. Методика измерений заключалась в следующем. Небольшое количество сплава (~10 мг) в виде порошка помещали в кварцевую ампулу фиксированного объема (3 см³) и заполняли ее водородом под давлением ~1 атм. Затем эту ампулу, соединенную с манометром, помещали в нагреватель, в котором температура могла изменяться с заданной скоростью нагрева (10 град/мин) в достаточно широком интервале температур: от 20 до 900 °С. В процессе нагрева образец поглощал водород и в результате этого давление газа в системе уменьшалось. Запись кривых температурных зависимостей $p(T)$ осуществлялась автоматически на двухкоординатном самописце. По полученным данным проводился расчет поглощенного сплавом водорода.

На рис. 1 приведены фрагменты двух дифрактограмм, полученных на порошках сплавов $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$, синтезированных обычным методом (а) и под давлением 60 кбар (б). В первом случае дифрактограмма имеет вид, характерный для кубической фазы Лавеса типа $C15$, а во втором — для гексагональной фазы Лавеса типа $C14$.

Измеренные структурные характеристики для обеих фаз, $C14$ и $C15$, приведены в табл. 1.

Из данных табл. 1 видно, что обе фазы, $C14$ и $C15$, характеризуются одинаковыми величинами объемов $V_{f,m}$, приходящихся на формульную единицу сплава, и для гексагональной фазы $C14$ отношение $c/a=1,633$ соответствует идеальному значению.

Кривые температурных зависимостей $p(T)$ этих сплавов, полученные методом ТРА, показаны на рис. 2 (фаза $C15$ — а, фаза $C14$ — б). Обе кривые подобны друг другу, хотя и имеется ряд отличий. Во-первых, разный излом кривой $p(T)$ у фазы $C15$ начинается при температуре 200 °С, а у фазы $C14$ — при более высокой температуре (230 °С). Во-вторых, у фазы $C15$ кривая, отвечающая за поглощение водорода, идет практически перпендикулярно к оси абсцисс, а у фазы $C14$ — с

небольшим наклоном. В-третьих, относительная величина скачка у фазы C15 больше, чем у фазы C14.

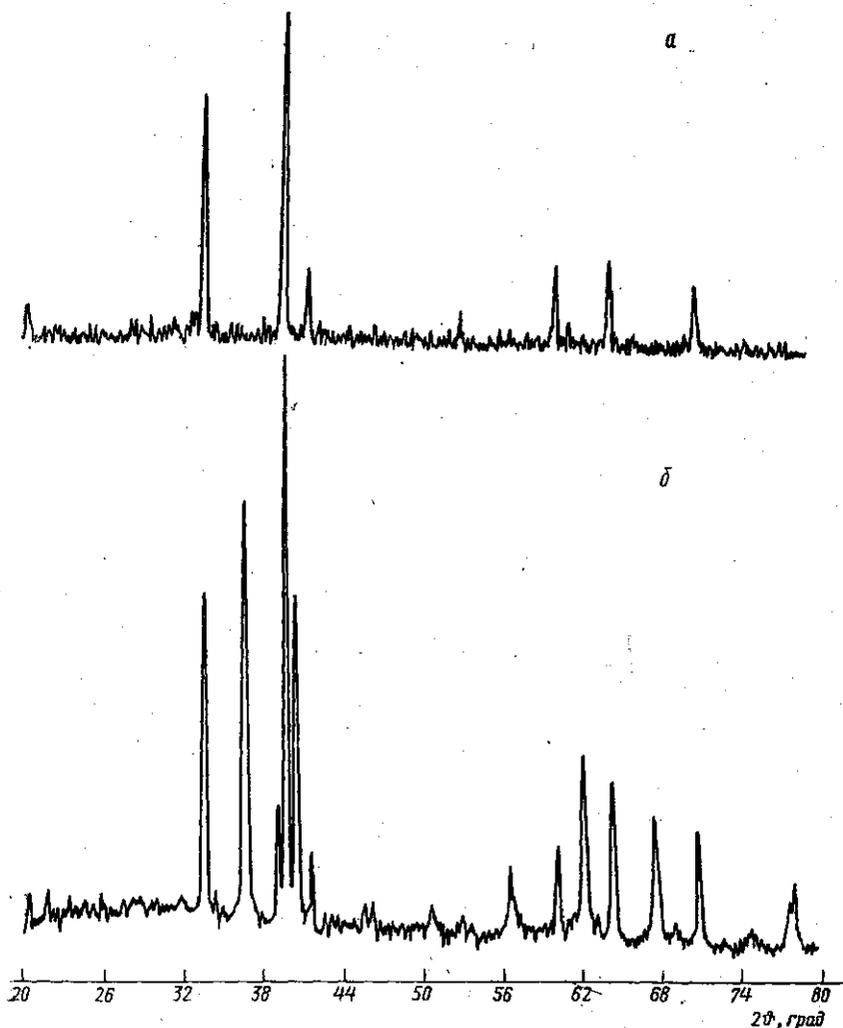


Рис. 1

Таблица 1
Структурные характеристики сплава Dy ($Mn_{0,95}Fe_{0,05}$)₂

Фаза	a, Å	c, Å	c/a	Vf. у. Å ³
C15	7,529	—	—	53,35
C14	5,324	8,694	1,633	53,35

Проведенные расчеты показали, что гидрид Dy($Mn_{0,95}Fe_{0,05}$)₂H_n со структурой C14 характеризуется величиной $n=4,08$, а гидрид со струк-

турой С15 — величиной $n=4,61$. Таким образом, нами было обнаружено, что фаза С15 при аналогичных условиях поглотила водорода на 11,4% больше, нежели фаза С14.

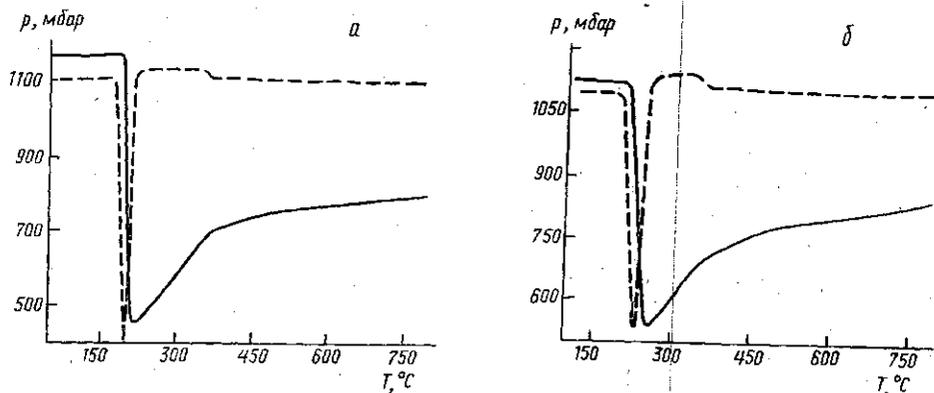


Рис. 2

По данным рентгеновского анализа объем $V_{f,u}$ фазы С15 после наводороживания увеличился на 27%, а фазы С14 — на 24%. Легко заметить, что увеличение объема $V_{f,u}$ в обеих модификациях, С14 и С15, примерно пропорционально степени наводороживания n . Отсюда следует, что основной причиной «разбухания» кристаллической решетки являются внедренные в междоузлия атомы водорода.

Прямое определение распределения атомов водорода по структурам С14 и С15 в сплаве $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$ можно было бы провести только с использованием метода нейтронографии (см., напр., [7]).

Согласно результатам работ [7, 8], в структурах С14 и С15 существуют междоузлия с различными локальными атомными окружениями, однако в обеих модификациях число таких междоузлий, приходящихся на формульную единицу, одинаково и равно 17. Отсюда следует, что максимальное значение n должно было бы быть также равным 17.

Вместе с тем экспериментальные данные, полученные на различных системах интерметаллидов С14 и С15, свидетельствуют о том, что значения n обычно достигают величины порядка 5—6, т. е. не более 30% от максимального значения.

В табл. 2 и 3 приведены данные о типах междоузлий в структурах С14 и С15 и о характере их локальных атомных окружений.

Из табл. 2 видно, что в структуре С15 тетраэдрические позиции характеризуются тремя типами окружений, которые можно записать в виде 4М; 1R, 3М и 2R, 2М.

Из табл. 3 следует, что в структуре С14 такие окружения также могут быть записаны в виде 4М; 2R, 3М и 2R, 2М, однако группа атомов М в С14 разбивается на две подгруппы атомов: М(1) и М(2), занимающих структурно неэквивалентные позиции 2 (а) и 6 (б).

Поскольку в работе [7] методом нейтронографии было установлено, что атомы водорода или дейтерия, как правило, занимают только те междоузлия, окружение которых характеризуется локальной атомной конфигурацией 2R, 2М, то максимально возможно $n=12$.

Вместе с тем теоретические расчеты, выполненные в работе [8], дают для n в структуре С15 максимальное значение 6, а в структуре

C14 — $6\frac{1}{3}$, т. е. фаза C14 должна была бы поглощать немного больше водорода, чем фаза C15.

Таблица 2

Позиции атомов R, M и H в гидридах RM_2H_n со структурой C15 (в ячейке 8 формульных единиц)

Атом	Позиции
R	8a
M	16d
H(1)	8b [4M]
H(2)	32c [1R, 3M]
H(3)	96g [2R, 2M]

Примечание. Здесь и в табл. 3 в квадратных скобках указано тетраэдрическое окружение атомов водорода.

В нашем случае экспериментально обнаруживается большее поглощение водорода в структуре C15.

Таблица 3

Позиции атомов R, M и H в гидридах RM_2H_n со структурой C14 (в ячейке 4 формульные единицы)

Атом	Позиции
R	4f
M(1)	2a
M(2)	6h
H(1)	24f [2R, M(1), M(2)],
H(2)	12k [2R, 2M(2)]
H(3)	6h [2R, 2M(2)]
H(4)	6h [2R, 2M(2)]
H(5)	12k [R, M(1), 2M(2)]
H(6)	4f [R, 3M(2)]
H(7)	4e [M(1), 3M(2)]

Это может быть объяснено следующим образом.

Будем считать, следуя работе [8], что атомы водорода могут занимать только междоузлия с конфигурацией тетраэдрического окружения типа 2R, 2M. Тогда надо учесть два обстоятельства.

Во-первых, известно [9], что в соединениях $DuMn_2$ и $DuFe_2$, структурных кубической фазе Лавеса C15, поглощение водорода заметно меньше во втором случае, т. е. тогда, когда в тетраэдрическом окружении в качестве M-металла выступает железо.

Во-вторых, мёсбауэровские исследования показали [3], что в сплаве $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$ со структурой типа C15 атомы железа распределены по решетке статистически, а в том же сплаве со структурой типа C14 все атомы железа занимают только позиции 2 (a), т. е. распределены упорядоченно.

Поэтому можно предположить, что в структуре C14 среди 48 тетраэдрических позиций с окружением 2R, 2M ровно половина имеет окружение типа 2R, M(1), M(2), т.е. эти позиции характеризуются наличием в их окружении максимального количества атомов железа в положениях типа 2(a)—M(1). Примем во внимание, что в присутствии железа водород эти позиции занимает менее охотно, нежели позиции 2R, 2M(2), где железо отсутствует. Отсюда можно сделать вывод о том, что меньшее поглощение водорода фазой C14 в системе $Du(Mn_{0,95}Fe_{0,05})_2$ обусловлено упорядоченным размещением атомов железа в положениях 2(a), приводящим к образованию в сплаве локальных областей с повышенной концентрацией железа.

Работа выполнена в рамках Договора о межвузовском сотрудничестве между Московским Государственным университетом им. М. В. Ломоносова и Тринити Колледжем (г. Дублин, Ирландия).

Авторы выражают благодарность профессору физического факультета Тринити Колледжа М. Кою за предоставленную возможность проведения работ на установке ТРА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Висволл Р. Хранение водорода в металлах//Водород в металлах. М., 1981. Т. 2. С. 240—289.
2. Физика и химия редкоземельных элементов: Справочник. М., 1982.
3. Авдеева И. А., Засимов В. С., Илюшин А. С. и др.//Тез. докл. Российской научн.-техн. конф. «Применение мёсбауэровской спектроскопии в материаловедении». Ижевск, 1993. С. 19.
4. Ilyushin A. S., Wallace W. E.//J. Solid State Chemistry. 1976. 17. P. 131.
5. Khvostantsev L. G., Vereshagin L. E., Novikov A. P.//High Temp. — High Pressure. 1977. 9, N 6. P. 637.
6. Ryan D. The magnetic properties of iron-based binary amorphous alloys hydrogen effects: Ph. D. Thesis Trinity College. Dublin, 1986.
7. Didisheim J. J., Yvon K., Shaltiel D., Fisher P.//Solid State Commun. 1979. 31. P. 47.
8. Shoemaker D. P., Shoemaker C. B.//J. Less-Common Met. 1979. 68. P. 43.
9. Burzo E., Chelkowski A., Kirchmayer H. R. Compounds Between Rare Earth Elements and 3d, 4d or 5d Elements: Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. V. 19.

Поступила в редакцию
03.03.95

ВЕСТН. МОСК. УН-ТА. СЕР. 3, ФИЗИКА. АСТРОНОМИЯ. 1995. Т. 36, № 6

ГЕОФИЗИКА

УДК 551.481.1

КЛАССИФИКАЦИЯ ПРОФИЛЕЙ ТЕМПЕРАТУРЫ В ПЛЮС-МИНУС ОДНОСАНТИМЕТРОВОМ СЛОЕ ОТ ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА ГЕОТЕРМАЛЬНОГО ОЗЕРА

Д. Ф. Пастухов

(кафедра физики моря и вод суши)

Измерены профили температуры в плюс-минус односантиметровом слое от поверхности раздела геотермального озера. Обнаружено, что около половины всех профилей классифицируются по температуре поверхности воды. Определено число независимых параметров, характеризующих временной ряд температуры такого слоя и тепловое состояние озера. Предположено, что особенности внутренней энергии озе-