

## Wysokociśnieniowe badania rentgenowskie i rozproszenia Ramana wybranych wodorków metali

**Autor:** Haijing Meng

**Promotor:** prof. dr hab. Marek Tkacz

Wodorki metali, uważane za obiecujące materiały do magazynowania wodoru i potencjalne nadprzewodniki wysokotemperaturowe, przyciągają coraz więcej uwagi badaczy z dziedziny fizyki i nauk o materiałach. Najskuteczniejszym, a niekiedy jedynym sposobem wytwarzania wodorków jest zastosowanie wysokiego ciśnienia wodoru, które dramatycznie zwiększa potencjał chemiczny wodoru. Niedawno opracowana technika kowadeł diamentowych (DAC) umożliwiła syntezę szeregu wodorków metali:  $\text{RhH}_2$ ,  $\text{IrH}_3$ ,  $\text{FeH}_3$ .

Celem tej rozprawy jest poszukiwanie nowych wodorków metali i dalsze badanie ich właściwości strukturalnych za pomocą wysokociśnieniowej dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego i spektroskopii Ramana. W niniejszej pracy badania są zasadniczo podzielone na dwie części. Pierwsza część dotyczy wysokociśnieniowych badań strukturalnych wybranych trójwodorków metali ziem rzadkich. Ich celem jest kontynuowanie badań wpływu ciśnienia hydrostatycznego na strukturę wybranych trójwodorków metali ziem rzadkich (RE). Druga część poświęcona jest poszukiwaniu i syntezie nowych wodorków metali przejściowych za pomocą wysokiego ciśnienia wodoru w kowadełkach diamentowych (DAC).

Dysertacja składa się z czterech rozdziałów. Rozdział 1 zawiera kompleksowe wprowadzenie do badań i dostarcza istotnej wiedzy na temat wysokociśnieniowych technik eksperymentalnych wykorzystywanych w tej pracy: dyfrakcji wysokociśnieniowej dyfrakcji rentgenowskiej i wysokociśnieniowej spektroskopii Ramana.

W rozdziale 2 przedstawiono badania strukturalne trójwodorków metali ziem rzadkich, w szczególności trójwodorków dysprozu i lantanu. Synchrotronowe badania rentgenowskie i rozpraszania Ramana przeprowadzono dla trójwodorku dysprozu pod wysokim ciśnieniem do 40 GPa. Zgodnie z przewidywaniami wynikającymi z teoretycznych obliczeń i innych badań,

zaobserwowano indukowane ciśnieniem przejście fazowe od struktury heksagonalnej do kubicznej analogicznie jak w przypadku innych trójwodorków cięższych lantanowców. Badania te uzupełniły ogólny obraz przejścia faz heksagonalnych do kubicznych dla wszystkich związków  $REH_3$ , ponieważ trójwodorek dysprozu jest ostatnim, którego dotąd nie badano w grupie cięższych trójwodorków lantanowców.  $LaH_3$  i  $LaD_3$  wybrano do badania pod wysokim ciśnieniem z powodu pojawienia się nieznanymi bogatych pików w naszych wstępnych pomiarach Ramana. Stechiometryczne trójwodorek i trójdeuterek lantanu ulegają indukowanej ciśnieniowo przemianie fazowej przypuszczalnie związanej z redystrybucją wodoru, przemiany podobnej do obserwowanej w pomiarach pojemności cieplnej w niskiej temperaturze.

Rozdział 3 przedstawia ostatnie osiągnięcia w badaniach wysokociśnieniowych wybranych metali przejściowych, molibdenu i tantalu, pod wysokim ciśnieniem wodoru w kowadłach diamentowych. Układ molibden-wodór badano w kowadłach diamentowych przy ciśnieniu wodoru do 30 GPa w temperaturze pokojowej metodą dyfrakcji rentgenowskiej. Obserwowano przemianę fazową bcc metalu na wodorek o strukturze hcp i zawartości wodoru  $H/Mo \approx 1.1$  przy ciśnieniu około 4 GPa. Koncentracja wodoru w wodorku zwiększa się wraz ze wzrostem ciśnienia w zakresie ciśnienia 4-15 GPa; ostatecznie zawartość wodoru osiąga poziom nasycenia około 15 GPa przy stosunku atomowym  $H/Mo$  wynoszącym 1,35(10) oszacowanym na podstawie zmian objętości. Chociaż teoretyczne obliczenia przewidywały tworzenie się dwuwodorku, nie udało się go uzyskać. Układ tantal-wodór był badany metodą dyfrakcji rentgenowskiej w kowadłach diamentowych w temperaturze pokojowej w zakresie ciśnień do 41 GPa. Niestechiometryczny monowodorek tantalu o zniekształconej strukturze bcc utworzył się przy ok 1 GPa, a jego zawartość wodoru osiągnęła  $H/Ta = 0,92(5)$  w stosunku atomowym. Dalsze zwiększanie ciśnienia wodoru nie powodowało istotnej zmiany zawartości wodoru aż do ciśnienia ok. 5 GPa, gdzie zaobserwowano nową fazę o strukturze heksagonalnej czemu towarzyszyła skokowa zmiana objętości w stosunku fazy bcc. Fazę tą zidentyfikowano na podstawie analizy objętości jako

nieznany dotąd dwuwoderek tantalu. W celu potwierdzenia składu nowej fazy wykonano w aparaturze typu toroid syntezę przy ciśnieniu 9 GP a kilku próbek o masach pozwalających na precyzyjne pomiary dyfrakcji rentgenowskiej i wyznaczono parametry sieci heksagonalnej jako  $a = 3,224(3)$  i  $c = 5,154(5)$  Å przy  $T = 85$  K. Zawartość wodoru określona metodą desorpcji termicznej wynosiła  $H/Ta = 2,2(1)$ . W przeciwieństwie do dwuwodorków niobu i wanadu, posiadającymi strukturę fluorytu, dwuwoderek tantalu posiada sieć heksagonalną. W Rozdziale 4 podano krótki przegląd wszystkich badań i ostatecznych wniosków.