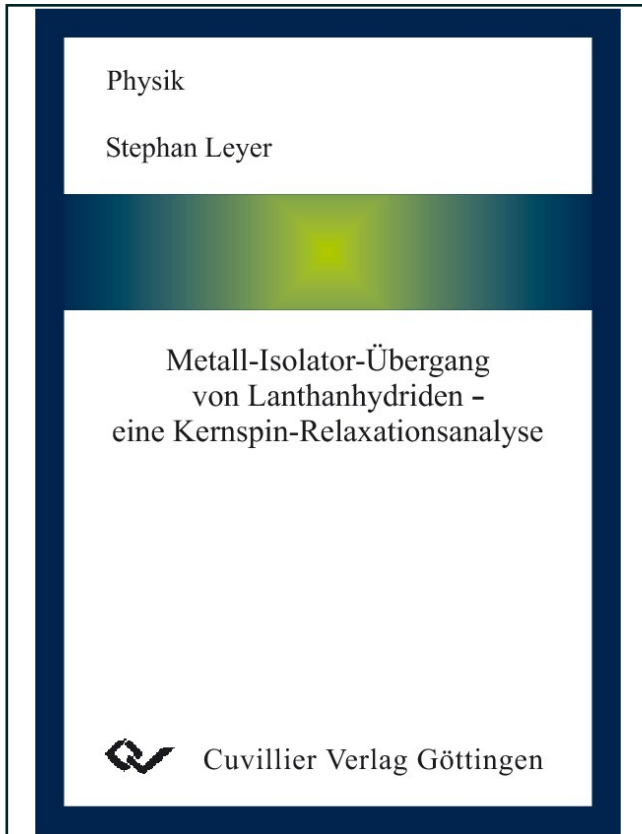




Stephan Leyer (Autor)
Metall-Isolator-Übergang von Lanthanhydriden
- eine kernspin-Relaxationsanalyse



<https://cuvillier.de/de/shop/publications/2748>

Copyright:
Cuvillier Verlag, Inhaberin Annette Jentsch-Cuvillier, Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen,
Germany
Telefon: +49 (0)551 54724-0, E-Mail: info@cuvillier.de, Website: <https://cuvillier.de>

Einleitung

T. Graham [1] entdeckte 1866, daß Palladium in der Lage ist, beträchtliche Mengen Wasserstoff zu speichern. Seitdem haben sich Metall-Wasserstoff Systeme zu einem interessanten Forschungsgebiet entwickelt. In vielen Bereichen der Technik finden sie Verwendung. So nutzt man sie zum Beispiel in Kraftstoffzellen, Batterien, Wasserstoffsensoren oder als Wasserstoffspeicher. Vor allem letzteres scheint eine deutlich sicherere Alternative zu den herkömmlichen Gas-Druck-Behältern oder Flüssigkeitstanks zu sein. Metallhydridspeicher erfüllen wichtige Anforderungen, wie hohe Aufnahmekapazität und kurze Be- und Entladezeiten.

Metall-Wasserstoff Systeme sind aufgrund ihrer außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in der Grundlagenforschung von besonderem Interesse. Als leichtestes Element lagert sich der Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen der Matrix des Wirtsmetalles ein. In vielen Systemen besitzt er darum eine hohe Beweglichkeit und eignet sich deshalb als Modellsystem zum Studium von Diffusionsprozessen, Quanten- und Tunneleffekten. Einen guten Überblick über die Vielfalt der damit verbundenen Fragestellungen ist zum Beispiel in folgender Literatur zu finden: *Hydrogen in Metals I-III* [2, 3, 4], *Hydrogen in Intermetallic Compounds I und II* [5, 6], sowie *The Metal-Hydrogen System* [7].

Die Einlagerung von Wasserstoff kann mitunter drastische Veränderungen der strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften der Materialien zur Folge haben. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist der Metall-Isolator-Übergang, den man in den Hydriden der Seltenerden beobachtet. Obwohl dieser Übergang zum Beispiel bei Lanthan schon 1957 entdeckt wurde (Stalinski [8]), ist er nach wie vor Gegenstand intensiver Untersuchungen, da selbstkonsistente Bandstrukturrechnungen [9] die experimentell bestimmte Energielücke von ca. 2 eV bei LaH_3 [10] nicht bestätigen konnten.

Huiberts et al. [11] konnten 1996 zeigen, daß in dünnen Schichten zum Beispiel von YH_{2+y} oder LaH_{2+y} ($0 < y < 1$) der Metall-Isolator-Übergang von starken Veränderungen der optischen Eigenschaften begleitet ist. Es zeigte sich, daß sich diese Schichten bei Raumtemperatur als Funktion der Wasserstoffkonzentration innerhalb von etwa 100 ms reversibel von metallisch reflektierend zu gelblich durchsichtig schalten lassen (Griessen et al. [12]). Mögliche technische Anwendungen sind zum Beispiel schaltbare Spiegel oder intelligente Fenster- und Brillengläser.

Besonders gut geeignete Vertreter zur Untersuchung des Metall-Isolator-Übergangs sind die Lanthanhydride (LaH_x). Ihr großer Vorteil liegt zum einen darin, daß sie im Konzentrationsbereich, in dem sich der Übergang befindet ($2 < x < 3$), keine strukturellen Phasenumwandlungen aufweisen (im Gegensatz zu YH_x), zum anderen im Fehlen magnetischer Eigenschaften. Diese werden bei den Seltenerden durch die teilweise gefüllte $4f$ -Schale bestimmt, die beim Lanthan leer ist (Elektronenkonfiguration: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$).

Eine Größe mit der man den Metall-Isolator-Übergang charakterisieren kann, ist die elektronische Zustandsdichte bei der Fermienergie E_F (DOS). Kai et al. [13] bestimmten die Konzentrationsabhängigkeit des elektronischen Beitrags zur spezifischen Wärme c_{el} , der wegen seiner Proportionalität zur DOS ein Maß für ihre x -Abhängigkeit ist. Stalinski [14] verwendete hierfür die Paulisuszeptibilität als ebenfalls zur DOS proportionale Größe. Beide ergeben eine näherungsweise lineare Abnahme mit $(3 - x)$.

In der NMR¹ werden die Kerne als lokale Sonde eingesetzt. Dadurch ermöglicht sie, ortsaufgelöste Angaben der DOS am jeweils untersuchten Kernort zu machen. So kann man im Fall der Lanthanhydride die DOS am Lanthan- und am Protonenplatz angeben. Die spezifische Wärme und die Paulisuszeptibilität hingegen geben nur einen integralen Wert über die gesamte Elementarzelle an. Die zu untersuchenden NMR-Größen sind entweder die Korringarate oder die Knight-Verschiebung (siehe Kapitel 2). Gelingt es beide Größen zu messen, so ist man darüber hinaus in der Lage, Aussagen über den jeweiligen Charakter der Zustandsdichte (s -, p - oder d -artig) zu machen.

Die NMR ermöglicht ferner über die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsraten die Beschreibung der Diffusion des Wasserstoffes im Gitter. Darüber hinaus lassen sich magnetische Verunreinigungen, strukturelle Veränderungen und Ordnungsphänomene detektieren. Es ist bekannt, daß sich bei bestimmten Konzentrationen in Abhängigkeit der Temperatur eine langreichweitige Ordnung der Wasserstoffatome ausbilden kann, die zu einer Verzerrung der kubischen Struktur führt. In der NMR äußert sich diese in zwei unterschiedlichen Protonen-Resonanzlinien [15].

¹³⁹La-Knight-Verschiebungsmessungen [15, 16] wurden dahingehend interpretiert, daß die DOS im Bereich $2 \leq x \leq 3$ nur um etwa 50 % sinkt, während c_{el} beim Trihydrid fast völlig verschwindet. Ziel dieser Arbeit ist es, diesen Widerspruch aufzuklären, indem man die Konzentrationsabhängigkeit der integralen sowie der La- und H-spezifischen DOS bestimmt, um damit den Metall-Isolator-Übergang zu verfolgen. Unter Zuhilfenahme der aus der Literatur bekannten Hyperfeinkopplungskonstanten kann dann aus den La- und H-Korringaraten der Absolutwert der DOS angegeben werden. Nach den bisher bekannten Bandstrukturechnungen sollte die Zustandsdichte am Lanthan vorwiegend d - und s -Charakter aufweisen. Darüber hinaus soll untersucht werden, wie sich paramagnetische Verunreinigungen auf die Spin-Gitter Relaxationsrate auswirken und wie diese damit als

¹NMR: Nuclear Magnetic Resonance

Sonde eingesetzt werden können, um einen weiteren Zugang zur Konzentrationsabhängigkeit der DOS am Seltenerdplatz zu erhalten.

Aus diesem Grund wird im Rahmen dieser Arbeit eine ausführliche NMR-Analyse verschiedener LaH_x -Proben mit unterschiedlicher Wasserstoffkonzentration im Bereich $2 \leq x \leq 3$ durchgeführt. Zusätzlich wird durch Messung der Magnetisierung ein weiterer Beitrag zur Bestimmung der integralen DOS geleistet. Magnetisierungsmessungen der mit paramagnetischen Seltenerden dotierten Proben tragen zur Aufklärung des paramagnetischen Defektspinbeitrages der Protonenrelaxationsrate bei. Ergänzend werden ESR²-Messungen an diesen Proben gezeigt.

Die Arbeit ist in sechs Kapitel unterteilt, wobei die wichtigsten Ergebnisse abschließend zusammengefaßt sind:

- Im ersten Kapitel werden die Proben vorgestellt und wichtige bekannte Eigenschaften zusammengefaßt.
- Das zweite Kapitel beschreibt die für die Messungen verwendeten Apparaturen und erklärt die Meßprinzipien.
- Im dritten Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für die Auswertung der Messungen bereitgestellt und erklärt.
- Das vierte Kapitel faßt die an den Proben durchgeführten Magnetisierungsmessungen zusammen.
- Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen der Lanthan- und Protonen-NMR sowie ESR-Messungen werden im fünften Kapitel gezeigt und analysiert.
- Das sechste Kapitel befaßt sich schließlich mit der DOS und ihrer Wasserstoffkonzentrationsabhängigkeit.

²ESR: Electron Spin Resonance

Kapitel 1

Seltenerdhydride

Die Seltenerdmetalle erstrecken sich im Periodensystem vom Element Lanthan (La) bis zu Lutetium (Lu). Unter geeigneten Druck- bzw. Temperaturverhältnissen lassen sich Seltenerdmetalle leicht mit Wasserstoff H beladen. Die dabei maximal erreichbare Wasserstoffkonzentration (x) beträgt 3 (Wasserstoffatome je Seltenerdatom). Alle Seltenerdmetalle kristallisieren in der hexagonalen α -Phase. Belädt man diese Metalle mit Wasserstoff, so lagern sich die H-Atome zunächst auf den Tetraederplätzen des hexagonalen Gitters ein. Ab einer elementspezifischen kritischen Konzentration liegt ein Zweiphasengebiet aus α - und β -Phase vor. Letztere kristallisiert in einer fcc-CaF₂-Struktur. Das β -Einphasengebiet beginnt knapp unterhalb der idealen Stöchiometrie von $x = 2$ und bleibt für die leichten Seltenerden La, Ce, Pr und Nd, von tetragonalen Verzerrungen abgesehen, bis zum Trihydrid erhalten. Die Elemente Sm, Gd, Tb Dy, Ho, Er, Tm und Lu durchlaufen ein weiteres Zweiphasengebiet, in dem die β - und die hexagonale γ -Phase koexistieren. Ab einer, wiederum vom Element abhängigen Konzentration, liegt dann nur noch die γ -Phase vor. Ausnahmen von diesem hier beschriebenen Verhalten sind die Elemente Eu, Yb und Sc, die schon eine orthorhombische Struktur des Dihydrides aufweisen. Es gibt eine Vielzahl an Arbeiten, die sich mit dem Aufbau und der Struktur der Seltenerden befassen. Hier seien stellvertretend [4, 17, 18] genannt.

1.1 Kristallstruktur der Lanthanhydride

Wie oben bereits erwähnt, gehören die Lanthanhydride zu den Elementen unter den Seltenerden, die je nach Wasserstoffgehalt nur zwei verschiedene Phasen aufweisen: Die hexagonale α - und die kubischflächenzentrierte (fcc) β -Phase. Der Wasserstoffkonzentrationsbereich in dem der Metall-Isolator-Übergang stattfindet, liegt im Bereich des β -Einphasengebietes ($2 \leq x \leq 3$). Daher wird im folgenden nur die Struktur der β -Phase beschrieben (Raumgruppe $Fm\bar{3}m$). Abbildung 1.1 zeigt die fcc-Elementarzelle, in der die Lanthanatome¹ die fcc-Plätze einnehmen, während die Wasserstoffatome die Zwischengitterplätze mit tetraedrischer- (Tetraederplätze) bzw. oktaedrischer Symmetrie (Oktaederplätze) besetzen.

¹Dies gilt ebenfalls für die β -Phasen der weiteren Seltenerdmetalle (R).