

УДК 539.2

©1994

НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ПОРЯДОК–БЕСПОРЯДОК В ZrV_2D_3 , $k=(001)$ *А.В.Иродова, И.И.Борисов*

С помощью дифракции нейтронов изучены фазовые превращения типа порядок– беспорядок в твердых растворах водорода $ZrV_2D_{3-\delta}$ в области $0.3 \leq \delta < 0$, где происходит образование низкотемпературной упорядоченной фазы с волновым вектором $k=(001)$. Установлено, что степень упорядочения атомов водорода быстро растет при приближении к граничному составу ZrV_2D_3 . Определена сверхструктура ZrV_2D_3 и обнаружена ее генетическая связь с известной сверхструктурой ZrV_2D_4 ($k=0$). Показано, что переход с $k=(001)$ в $ZrV_2D_{3-\delta}$ является низкоконцентрационным предшественником перехода с $k=0$ в $ZrV_2D_{4-\delta}$. Обсуждается роль короткодействующего отталкивающего взаимодействия между внедренными атомами в изменении типа волнового вектора от $k=(001)$ к $k=0$.

Как установлено в предыдущих работах [^{1–3}], фазовые превращения в системе ZrV_2-D приводят в зависимости от концентрации водорода в твердом растворе к образованию четырех типов лифшицевских сверхструктур с волновыми векторами k , соответствующими точкам высокой симметрии в обратной решетке неупорядоченной фазы: ZrV_2D_2 с $k=(1/2 \ 1/2 \ 1/2)$, ZrV_2D_3 с $k=(001)$, ZrV_2D_4 с $k=0$ и ZrV_2D_6 с $k=(001)$. Полное нейтроноструктурное исследование выполнено только для простейшего случая ориентационного упорядочения с $k=0$ (в HfV_2D_4 [⁴] и $ZrV_2D_{3.6}$ [⁵]), когда в результате фазового перехода сохраняется трансляционная симметрия решетки [⁶]. В настоящей работе приводятся результаты исследования фазового перехода с изменением трансляционной симметрии, характеризующимся волновым вектором $k=(001)$, в ZrV_2D_3 .

Эксперименты были выполнены в Российском научном центре «Курчатовский институт» на нейтронном дифрактометре ДИСК ($\lambda = 1.824 \text{ \AA}$, $\Delta d/d = 0.8\%$) [⁷] с использованием образцов двух составов $ZrV_2D_{2.7}$ и $ZrV_2D_{2.9}$, соответствующих нижней и верхней границам области существования упорядоченной фазы [³]. Методика получения образцов подробно описана в [^{1,3}]. При проведении структурных расчетов использовался метод полнопрофильного анализа, реализованный в программе DBW3.2S [⁸].

В согласии с фазовой диаграммой [³] и рентгеноструктурными данными [¹] нейтрон-дифракционные эксперименты показали (рис. 1, *верху*), что в нормальных условиях оба дейтерида представляют собой неупорядоченные твердые растворы внедрения на основе кубической

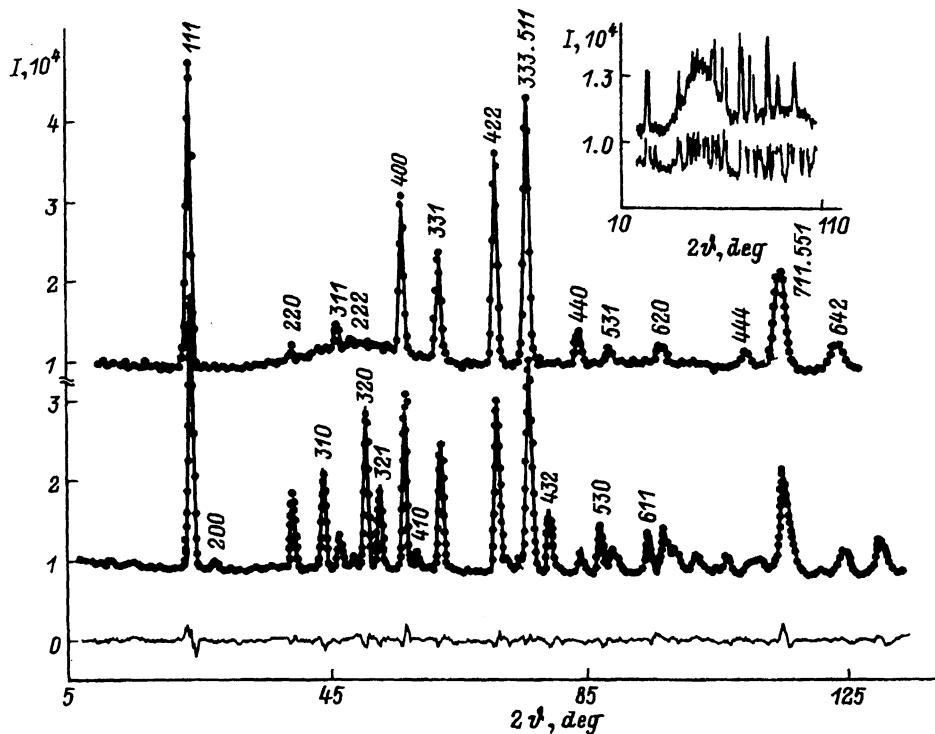


Рис. 1. Нейтронограммы $ZrV_2D_{2.9}$, $\lambda = 1.824 \text{ \AA}$.

Вверху — при комнатной температуре, индифференцирование в ГЦК ячейке, $a = 7.728 \text{ \AA}$. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по параметрам текста ($R_F = 0.053$, $R_w = 0.14$ для 19 отражений). Внизу — при температуре жидкого азота, индифференцирование сверхструктурных пиков в псевдокубической ячейке. Точки — эксперимент, сплошная линия — расчет по параметрам из табл. 1 ($R_F = 0.048$, $R_w = 0.102$ для 276 отражений), ниже — разностная кривая. На вставке — максимумы диффузного рассеяния нейтронов, обусловленные корреляциями типа ближнего порядка в расположении атомов водорода, при тех же температурах.

решетки ZrV_2 . Атомы водорода занимают в ней тетрапоры $2Zr+2V$ — позиции g -типа в пространственной группе $Fd3m$, $x_g = 0.312$, $z_g = 0.124$. Природа наблюдаемого на нейтронограмме диффузного рассеяния «жидкостного типа» (рис 1, вставка) подробно обсуждалась в предыдущей работе [2]. Оно обусловлено существованием ближнего порядка в расположении внедренных атомов, за установление которого ответственно короткодействующее отталкивающее взаимодействие с эффективным радиусом около 2 \AA . В пределах этого радиуса (обычно называемого «радиусом блокирования») каждый атом водорода в решетке окружен пустыми междоузлиями, доступ в которые другим атомам запрещен.

При низких температурах в области существования упорядоченной фазы ближний порядок в расположении атомов водорода сменяется дальним: диффузное рассеяние сильно ослабляется (но полностью все же не исчезает даже при длительной, в течение нескольких суток, выдержке при низких, вплоть до жидкого гелия, температурах) и на его месте появляются сверхструктурные отражения от «водородного

решеточного кристалла» (рис. 1, *внизу*). Их положения относительно структурных отражений не зависят от состава дейтерида, но интенсивности почти в пять раз больше для $ZrV_2D_{2.9}$, чем для $ZrV_2D_{2.7}$. Отсюда можно заключить, что в пределах области гомогенности упорядоченной фазы [3] волновой вектор k (тип сверхструктуры) сохраняется и степень упорядочения атомов водорода быстро растет с увеличением их концентрации в твердом растворе.

Сверхструктурные отражения хорошо индицируются в примитивной псевдокубической (из-за очень слабых искажений решетки [1]) ячейке, по размерам совпадающей с ячейкой неупорядоченного твердого раствора (рис. 1, *внизу*), что дало основание связать этот фазовый переход с волновым вектором $k=(001)$ [1,2]. Расположение атомов в сверхструктуре было определено по методике, разработанной в [9] для случая $k \neq 0$. При установлении ее истинной пространственной группы и окончательном уточнении позиционных параметров атомов использовались таблицы K - и ZK -подгрупп пространственных групп [10]. Полученные результаты представлены в табл. 1 и на рис. 1 (*внизу*).

Сверхструктура ZrV_2D_3 имеет моноклинную симметрию, ее элементарная ячейка ориентирована относительно кубической ячейки неупорядоченной фазы следующим образом:

$$\begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_{\text{монокл}} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & \frac{1}{2} & 0 \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{a} \\ \mathbf{b} \\ \mathbf{c} \end{pmatrix}_{\text{кубич}}$$

Таблица 1

Распределение атомов в сверхструктуре $ZrV_2D_{2.9}$,
 $k=(001)$, пространственная группа $P2_1/c (C_{2h}^5, N14)$
 $a=5.4658 \text{ \AA}$, $b=5.4145 \text{ \AA}$, $c=9.4533 \text{ \AA}$, $\beta=125.2351^\circ$

| Атом | Тип позиций | Вероятность заполнения p | Координаты и тепловые параметры | | | |
|------|-------------|----------------------------|---------------------------------|---------|---------|--------------------|
| | | | x | y | z | $B, \text{ \AA}^2$ |
| Zr | 4e | 1 | 0.375 | 0 | 0.125 | 0.2 |
| V(1) | 4e | 1 | 0 | 0.25 | 0.25 | 0.3 |
| V(2) | 2d | 1 | 0.5 | 0 | 0.5 | 0.3 |
| V(3) | 2c | 1 | 0 | 0 | 0.5 | 0.3 |
| D(1) | 4e | 0.93 | 0.3663 | 0.6805 | 0.4349 | 1.04 |
| * | | | (0.376) | (0.686) | (0.438) | |
| D(2) | 4e | 0.93 | -0.0096 | 0.3121 | 0.4367 | 1.04 |
| * | | | (0) | (0.314) | (0.438) | |
| D(3) | 4e | 0.51 | 0.3786 | 0.1652 | 0.2956 | 0.96 |
| * | | | (0.376) | (0.188) | (0.312) | |
| D(4) | 4e | 0.51 | 0.7698 | 0.8014 | 0.3184 | 0.96 |
| * | | | (0.748) | (0.812) | (0.312) | |

Примечание. Параметры для атомов Zr и V не варьировались. Звездочка — позиционные параметры атомов D в неупорядоченной фазе (в моноклинной системе координат).

Межатомные расстояния водород-водород в ZrV_2D_3

| Атом | Тип и число ближайших соседей | Межатомные расстояния, Å | |
|------|-------------------------------|--------------------------|------------------------|
| | | в сверхструктуре | в неупорядоченной фазе |
| D(1) | D(1)×1 | 2.32 | 2.35 |
| | D(2)×1 | 2.83 | 2.89 |
| | D(3)×1 | 2.24 | 2.05 |
| | D(4)×1 | 2.85 | 2.89 |
| D(2) | D(2)×1 | 2.33 | 2.35 |
| | D(3)×1 | 2.73 | 2.89 |
| | D(4)×1 | 2.00 | 2.05 |
| D(3) | D(3)×2 | 3.34 | 3.54 |
| | D(4)×1 | 1.16 | 1.17 |
| D(4) | D(4)×1 | 3.57 | 3.54 |

Атомы водорода смещены внутри тетрапор $2Zr+2V$ из положений, в которых они находились в неупорядоченной фазе (табл. 1), причем наблюдается тенденция к выравниванию межатомных расстояний в ближайшем окружении каждого атома (табл. 2). Характерно, что сильнее всего смещаются атомы в позициях D(3) и D(4) (табл. 1), расстояния между которыми меньше «радиуса блокирования» (табл. 2). Именно из-за близости друг к другу позиции D(3) и D(4) не заполняются полностью (табл. 1) и в распределении по ним атомов, очевидно, имеет место ближний порядок, чем и объясняется наличие остаточного диффузного рассеяния на дифракционной картине упорядоченной фазы (рис. 1; *вставка*). Что же касается вероятности их заполнения (0.51), то она практически совпадает с максимально достижимой 1/2, когда в каждой паре D(3)–D(4) (табл. 2) занята одна позиция. Таким образом, распределение атомов в целом (табл. 1) соответствует предельно возможному для данного типа сверхструктуры и при более высоких концентрациях водорода ($ZrV_2D_{3+\delta}$) последний реализоваться уже не может. Этим, в частности, объясняется тот факт, что верхняя граница области существования упорядоченной фазы с $k=(001)$ проходит чуть ниже состава ZrV_2D_3 [3].

Чтобы понять, как соотносятся между собой сверхструктуры ZrV_2D_3 и следующая за ней ZrV_2D_4 , представим их наглядно, следуя [5,6,9]. В обеих сверхструктурах водород локализован в междуузлиях $2Zr+2V$, образующих ГЦК решетку со сложными «узлами» (рис. 2, а). В сверхструктуре ZrV_2D_4 с $k=0$ атомы во всех «узлах» упорядочены идентичным образом (рис. 2, б) [6], что соответствует сохранению трансляционной симметрии при фазовом переходе. В сверхструктуре ZrV_2D_3 с $k=(001)$ расположение атомов в разных «узлах» (обозначенных как черные и белые на рис. 2, в) неодинаково и последовательность чередования «узлов», определяющая новую трансляционную симметрию, задается вектором k [11]. Общее, что объединяет обе сверхструктуры, — это строение их «узлов», которые, если рассматривать

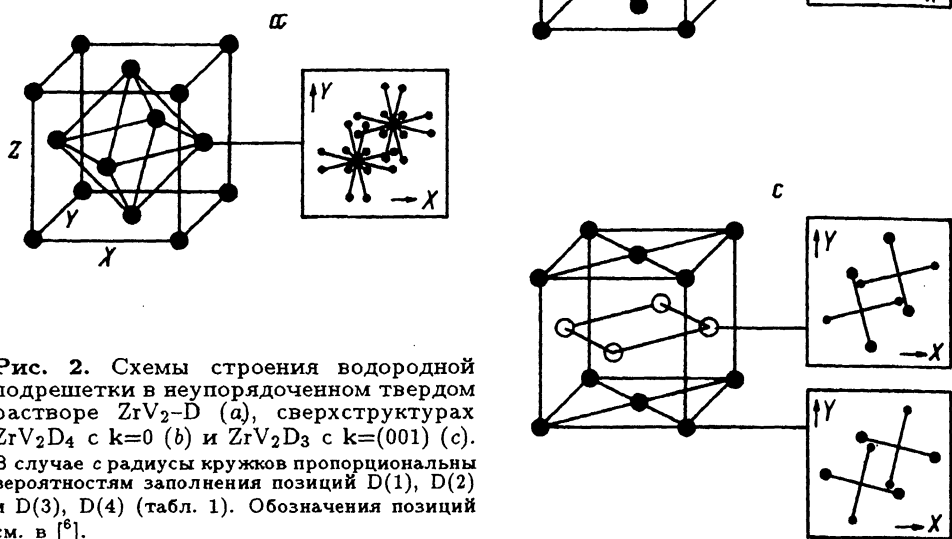


Рис. 2. Схемы строения водородной подрешетки в неупорядоченном твердом растворе ZrV_2-D (а), сверхструктурах ZrV_2D_4 с $k=0$ (b) и ZrV_2D_3 с $k=(001)$ (c). В случае с радиусы кружков пропорциональны вероятностям заполнения позиций D(1), D(2) и D(3), D(4) (табл. 1). Обозначения позиций см. в [6].

их по отдельности, имеют одну и ту же конфигурацию (рис. 2, b, c). В этом смысле сверхструктуру ZrV_2D_3 можно представить как прототип сверхструктуры ZrV_2D_4 : она имеет тот же стехиометрический состав (ZrV_2D_4) и похожий структурный мотив. Ее единственное отличие состоит в небольшой пространственной разориентации «узлов» (рис. 2, c). Однако в силу этого обстоятельства стехиометрический состав в ней недостижим, поскольку в каждой «черно-белой» паре «узлов» часть позиций внедрения (из тех, что изображены маленькими кружками на рис. 2, c) недоступна для атомов ввиду того, что расстояния между ними меньше «радиуса блокирования». При переориентации «узлов» по типу $k=0$ (рис. 2, b) запрет на достижение стехиометрического состава снимается, так как все позиции внедрения становятся доступными для атомов [4,6]. Не исключено, что именно по этой причине происходит изменение волнового вектора сверхструктуры от $k=(001)$ к $k=0$ с ростом концентрации водорода в решетке. При этом находит свое объяснение тот факт, что переход с $k=(001)$ в отличие от перехода с $k=0$ осуществляется в крайне ограниченном интервале концентраций внедренных атомов и при заметно более низких температурах [3]: сверхструктура, в которой имеет место отталкивание внедренных атомов, очевидно, менее стабильна, чем та, где оно отсутствует.

Итак, основной вывод данной работы можно кратко сформулировать следующим образом: фазовый переход с волновым вектором $k=(001)$ в $ZrV_2D_{3-\delta}$ является низкоконцентрационным предшествующим переходу с $k=0$ в $ZrV_2D_{4-\delta}$. Здесь в рамках пониженной ($k \neq 0$)

трансляционной симметрии начинает формироваться сверхструктура типа ZrV_2D_4 . Но из-за отталкивания между внедренными атомами реально достижимый состав оказывается ограниченным сверху (до ZrV_2D_3). Повышение трансляционной симметрии (изменение волнового вектора на $k=0$) устраняет это взаимодействие и тем самым способствует полной реализации сверхструктуры ZrV_2D_4 .

Авторы признательны В.А.Соменкову и П.П.Паршину за внимание к работе и полезные обсуждения, О.А.Лавровой и Г.В.Ласковой за помощь в приготовлении и аттестации образцов, В.П.Глазкову за помощь в проведении нейтронных экспериментов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (93-02-2585).

Список литературы

- [1] Иродова А.В., Борисов И.И., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Падурец Л.Н., Припадчев С.А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 5. С. 1299–1304.
- [2] Somenkov V.A., Irodova A.V. // J. Less-Common Metals. 1984. V. 101. P. 481–492.
- [3] Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Кост М.Е., Падурец Л.Н., Шиллов А.Л. // Журн. неорг. химии. 1988. Т. 33. № 7. С. 1879–1882.
- [4] Иродова А.В., Глазков В.П., Соменков В.А., Шильштейн С.Ш. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 1. С. 79–86.
- [5] Didisheim J.J., Yvon K., Fischer P., Tissot P. // Sol. State Commun. 1981. V. 38. P. 637–641.
- [6] Иродова А.В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 9. С. 2559–2568.
- [7] Glazkov V.P., Naumov I.V., Somenkov V.A., Shilstein S.Sh. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. 1988. V. A264. P. 367–374.
- [8] Wiles D., Young R. // J. Appl. Cryst. 1981. V. 14. P. 149–153.
- [9] Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Подурец Л.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 1. С. 41–49.
- [10] Найш В.Е., Сыромятников В.Н. // Кристаллография. 1976. Т. 21. С. 1085–1092.
- [11] Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974.

РНИИ «Курчатовский институт»
Москва

Поступило в Редакцию
17 января 1994 г.