

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ЛОКАЛИЗАЦИЯ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР
ВОДОРОДА В α -VN_x

С.И. Морозов

Известно, что водород в системе V–H может локализоваться в тетраэдрической позиции (ТП), в октаэдрической позиции (ОП) или смещенной ТП (СТП) в зависимости от кристаллической структуры металлической решетки [1–3]. Кроме того, на позицию локализации водорода могут оказывать воздействие и такие факторы, как наличие примесей в кристалле [4] или приложенное внешнее давление [5,6]. В расчетах Согимото [7] было показано, что при достаточно больших тетрагональных искажениях ОЦК решетки вокруг атома водорода происходит его смещение в СТП. По мере увеличения тетрагональных искажений СТП смещается в сторону ОП. При этом четыре СТП, окружающие ОП, становятся энергетически вырожденными, образуя расширенное распределение плотности, охватывающее эти позиции. Такая конфигурация называется 4Т (4ТП) [8].

Деформационное взаимодействие атомов внедрения О и N с H в решетке переходных металлов может приводить к захвату водорода и подавлять выпадение гидридной фазы даже при температуре жидкого гелия [9]. При этом в принципе может происходить изменение позиции локализации водорода. Например, как указывалось выше, в [4] наблюдалось изменение ТП координации водорода на ОП при введении в α -VD_x атомов кислорода. В [10] также сообщалось о наблюдении методом нейтронной спектроскопии локализации водорода в ОП в α -фазе VO_{0.11}.

Определение местоположения захваченного на примесных ловушках протия при его малой концентрации в решетке атомов металла с помощью нейтронной дифракции весьма затруднительно. Такую информацию можно получить методом каналирования быстрых ионов. При этом, однако, нельзя различить СТП или 4ТП локализации водорода в решетке металла [8].

Энергия и структура спектра локальных колебаний атомов внедрения определяются главным образом взаимодействием с ближайшим окружением и, таким образом, непосредственно связаны с симметрией междоузельной позиции, занимаемой внедренным атомом. Это позволяет использовать метод неупругого рассеяния медленных ней-

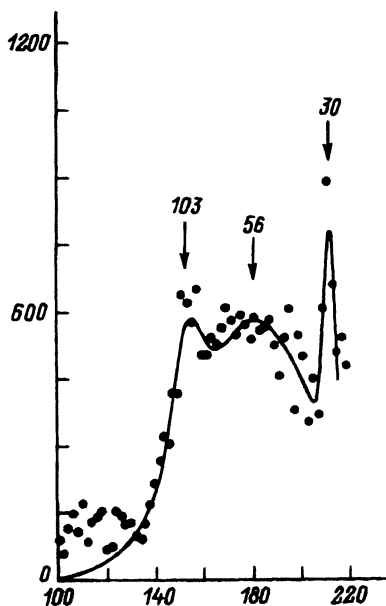
тронов (НРН) для определения константы силового взаимодействия примесь-матрица и делать выводы о типе позиции, занимаемой примесью.

В данной работе были проведены измерения спектров НРН сплавов $VN_{0.02}$ и $VN_{0.02}H_{0.01}$ с целью определения энергии локальных колебаний и локализации водорода в V в присутствии азота. Ранее такие исследования были проведены для сплава $V_3NH_{0.1}$ с ГПУ структурой металлической решетки [11]. Энергия колебаний водорода в этом сплаве $\epsilon = 110$ meV свидетельствует в пользу ОП, занимаемой Н. Однако ответа на вопрос о локализации водорода в системе внедрения V-N-H при малой концентрации атомов внедрения в настоящее время нет.

Измерения спектров неупругого рассеяния нейтронов проводились на спектрометре ДИН-2ПИ, установленном на реакторе ИБР-2 [12]. Эксперимент выполнялся при комнатной температуре. Регистрировались процессы с уничтожением фононов. Энергия падающих на образец нейтронов составляла 13 meV.

Рассеянные нейтроны регистрировались детекторами, расположенными в диапазоне углов $70-135^\circ$. Разрешение спектрометра в области передач энергии $\epsilon = 55$ и $\epsilon = 100$ meV составляло $\Delta E_R = 3.2$ и $\Delta E_R = 8.6$ meV соответственно ($\epsilon = E - E_0$, где E_0 и E — энергии нейтронов до и после рассеяния на образце). Пропускание образцов было $\geq 90\%$, что позволило пренебречь влиянием процессов многократного рассеяния на результаты измерений.

На рисунке приведен разностный спектр сплавов $VN_{0.02}$ и $VN_{0.02}H_{0.01}$ в области локальных колебаний атомов водорода. Как видно из этого рисунка, спектр колебаний водорода состоит по крайней мере из трех особенностей $\epsilon_1 = 30$, $\epsilon_2 = 56$ и $\epsilon_3 = 103$ meV с собственными ширинами 2.6, 70 и 33 meV соответственно (положение и ширины пиков определялись путем подгонки гауссианов под экспериментальные данные).



Разность спектров НРН сплавов $VN_{0.02}H_{0.01}$ и $VN_{0.02}$ в области примесных колебаний атомов азота и водорода.

Положение указанных стрелками особенностей $\epsilon = E - E_0$ дано в meV. Сплошная кривая — результат подгонки гауссианов под экспериментальные данные. Ось абсцисс — номер канала, ось ординат — счет в канале.

Пик ϵ_1 связан, вероятно, с зонными колебаниями атомов водорода. Характер же спектрального распределения зоны локальных колебаний водорода весьма необычен и не соответствует ни тетраэдрической, ни октаэдрической междуузельной позиции. Действительно, энергия локальных колебаний водорода в ТП (α -VN_x) $\hbar\omega_1 \simeq 107 \div 123$ и $\hbar\omega_{2,3} \simeq 167 \div 180$ meV по данным различных авторов [1,12,13]. В то же время энергия колебаний в ОП (β -V₂H) составляет $\hbar\omega_{1,2} \simeq 56$ и $\hbar\omega_3 \simeq 221$ meV [1,2].

Одно из возможных объяснений одновременного проявления в спектре колебаний водорода особенностей $\epsilon \simeq 56$ и $\epsilon \simeq 103$ meV заключается в том, что водород распределен по *O*- и *T*-позициям, а отсутствие в спектре пиков $\epsilon \simeq 170$ и $\epsilon \simeq 220$ meV связано с малой заселенностью этих уровней при комнатной температуре. При этом, однако, трудно объяснить столь большую ширину особенности $\epsilon \simeq 56$ meV.

Более правдоподобно характер наблюдаемого спектра колебаний объясняется, как представляется, 4*T*-состоянием водорода. Действительно, полученные данные близки к значениям энергий колебаний водорода в сплаве ϵ -VN_{0.51} [1] и, таким образом, свидетельствуют в пользу смещенной из центра тетраэдра координации атомов водорода в решетке ванадия в присутствии атомов азота. При этом большая ширина особенности позволяет предположить, что водород делокализован в четырех равновероятных СТП с центром в ОП в базисной плоскости. Возможно также, что особенность ϵ_2 имеет сложную неразрешенную структуру, связанную с энергетическими переходами СТП-ОП-СТП с малым временем жизни в каждой из них.

Совершенно иная ситуация имеет место для α -фаз Nb-(N,O)-H, в которых, как было показано методом НРН, водород захватывается π -элементами внедрения, что приводит к подавлению выпадения гидридной фазы вплоть до гелиевых температур. Однако при этом водород остается в ТП или в позициях, близких к ним [9].

Таким образом, в отличие от α -фаз Nb-(N,O)-H в α -фазе VN_x, легированной водородом, взаимодействие N-H приводит к изменению позиции локализации атомов водорода по сравнению с α -фазой VN_x. Характер спектрального распределения позволяет предположить, что водород в этом сплаве находится в 4*T*-состоянии.

В заключение автор выражает благодарность В.В.Казарникову и В.В.Сумину за помощь в работе на этапе приготовления образцов.

Список литературы

- [1] Klauder D., Lottner V., Sheuer H. // Sol. St. Comm. 1979. V. 32. N 8. P. 617-620.
- [2] Magerl A., Rush J.J., Rowe J.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 4. P. 2093-2097.
- [3] Hempelmann R., Richter D., Price D.L. // Phys. Rev. Lett. 1987. V. 58. N 10. P. 1016-1019.
- [4] Ozawa K., Yamaguchi S., Fujino Y., Yoshinari O., Koiwa M., Hirabayashi M. // Nucl. Instr. Meth. 1978. V. 149. N 1-3. P. 405-410.
- [5] Yagi E., Kobayashi T., Nakamura Sh., Kano F., Watanabe K., Fukai Yu., Koike Sh. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 7. P. 5121-5123.
- [6] Watanabe K., Fukai Yu. // Z. Phys. Chem. N. F. 1989. Bd 163. S. 175-180.
- [7] Sogimoto H. // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V. 53. N 8. P. 2592-2599.
- [8] Fukai Y. // Z. Phys. Chem. N. F. 1989. Bd 163. S. 165-174.
- [9] Magerl A., Rush J.J., Rome J.M., Richter D., Wipf H. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 2. P. 927-934.
- [10] Данилкин С.А., Сумин В.В., Минаев В.П. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2843-2845.

- [11] Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. // ФТТ. 1987. Т 29. № 6. С. 1653-1659.
 [12] Parfenov V.A., Klemyshev P.S., Morozov I.G., Pavlov A.F. // Neutr. Inelast. Scatt. 1977. IAEA. Vienna. 1978. V. 1. P. 81-123.
 [13] Verdán G., Rubin R., Kley W. // Neutr. Inelast. Scatt. Proc. Symp. IAEA, Vienna. 1968. V. 1. P. 223-231.

Физико-энергетический институт
 Обнинск
 Калужская область

Поступило в Редакцию
 1 декабря 1993 г.

УДК 548.0

© Физика твердого тела, том 36, № 7, 1994
 Solid State Physics, vol. 36, N 7, 1994

ВЛИЯНИЕ ДИПОЛОНОВ НА ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД 1-го РОДА В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Г.А.Розман

До сих пор отсутствует количественная теория процесса плавления в ионных кристаллах. Различные модельные подходы к этому процессу нередко приводят к противоположным термодинамическим трактовкам [1]. Автор данного сообщения рассмотрел участие в этом процессе в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) нейтральных пар разноименных дефектов по Шоттки [2], названных им с учетом свойств этих дефектов диполонами [3]. В работе [2] было показано, что учет вклада диполонов в общую концентрацию вакансий в ШГК позволяет теоретически обосновать существование температуры, вблизи которой в ШГК скорость роста концентрации всех вакансий (и одиночных, и ассоциированных в диполоны) становится бесконечно большой и кристалл переходит в состояние механической неустойчивости. Следует подчеркнуть, что при учете лишь одиночных вакансий скорость роста концентрации дефектов не имеет особенности и растет как функция температуры по экспоненциальному закону, что не дает возможности выделить на температурной шкале какую-либо особую точку.

Концентрация всех вакансий определяется по формуле [2]

$$c = A \exp\left(-\frac{h - \gamma c}{2kT}\right), \quad (1)$$

где h — энтальпия образования вакансий,

$$\gamma = 2\alpha h_d \exp\left(\frac{h_d}{kT}\right),$$

h_d — энтальпия связи вакансий в диполоне; α — ориентационный множитель, определяющий различные положения диполона в решетке; множитель A , связанный с изменением колебательной энтропии в силу изменения частоты колебаний соседних с вакансиями ионов, вблизи температуры плавления имеет значение порядка единицы [1].