

НЕЙТРОН-ДИФРАКЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АМОРФИЗОВАННОГО ВОДОРОДОМ СПЛАВА $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$

© А.В.Иродова, И.Н.Гончаренко, П.П.Паршин, Р.Беллисан*

Российский научный центр «Курчатовский институт»,
123182 Москва, Россия

* Лаборатория Леона Бриллюэна, 91191 Сакле, Франция
(Поступила в Редакцию 17 января 1996 г.)

Выполнено нейтрон-дифракционное и рентгеновское исследование атомной структуры аморфизованного под действием водорода сплава $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$. Показано, что структура может рассматриваться в квазикристаллическом приближении как упорядоченный по водороду твердый раствор внедрения на основе сильно искаженной решетки исходного интерметаллида PrNi_2 . Определены параметры квазикристалла. Получены указания на то, что в приповерхностном слое на глубине в несколько микрон структура отличается от объемной и имеет склонность к распаду на обедненную празеодимом фазу PrNi_3 в выделением PrD_3 .

Явление аморфизации интерметаллических соединений под действием водорода было впервые обнаружено более 15 лет назад и вначале воспринималось как исключительное [1]. Проведенные с тех пор исследования показали, что в действительности оно довольно распространенное и охватывает широкий круг веществ. Так, сегодня известно [2,3], что водородной аморфизации подвержены многие фазы Лавеса RM_2 ($\text{R} = \text{Y}$ и PЗМ , $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$), ряд соединений PЗМ с металлами группы III и сплавов на основе циркония. В отличие от обычной аморфизации посредством быстрой закалки из расплава водородная аморфизация осуществляется в результате твердофазной реакции при низких (вблизи комнатной) температурах. Механизм ее до сих пор не ясен, как не ясна и природа реализующегося состояния. Очевидно, что здесь требуются структурные исследования. Однако проводимые сегодня в этой области работы направлены главным образом на изучение переходных процессов, т.е. превращений кристаллической структуры, предшествующих аморфизации и рекристаллизации [4-8], и практически не касаются собственно аморфного состояния. Исследования же последнего наталкиваются на объективные трудности. Рентгеновские методы здесь не вполне подходят, поскольку основным компонентом аморфизованного металл-водородного сплава является водород ($\text{H}/\text{Me} \geq 1$ [1-8]), невидимый для рентгеновских лучей на фоне тяжелых металлов. И кроме того (а может быть, вследствие этого), наблюдаемые рентгеновские дифракционные картины настолько невыразительны [1-8] и в значительной степени лишены даже тех немногих характерных черт, которые присущи картинам от обычных аморфных

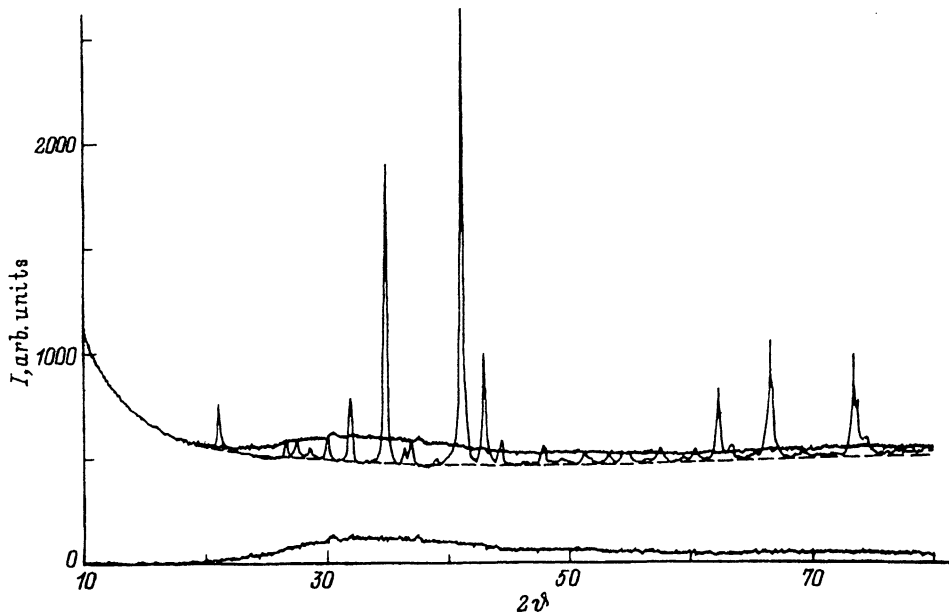


Рис. 1. Рентгенограммы исходного интерметаллида PrNi_2 (сплошная линия) и аморфного дейтерида $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$ (точки).

CuK_α -излучение, $T = 300$ К. Штриховой линией обозначен некогерентный фон. Внизу — когерентная часть дифракционной картины для $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$.

сплавов, что теряется уверенность в самой возможности определения по ним структуры. В то же время для нейтронных исследований эти системы представляются довольно сложными, так как состоят по крайней мере из трех компонент (водород и два сорта атомов металла); и возникает проблема интерпретации дифракционных данных. Эта проблема является общей для многокомпонентных аморфных систем [9,10], и ее решение каждый раз требует индивидуального подхода с привлечением дополнительных соображений [10]. В случае фаз Лавеса таковые могут, например, базироваться на имеющемся обширном материале по кристаллическим гидридам-аналогам [11]. В предыдущей работе [8] на примере системы $\text{PrNi}_2\text{-H}$ мы изложили некоторые из них. Здесь мы приводим результаты прямого нейтрон-дифракционного исследования аморфной фазы $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$.

Образец весом 5 г был синтезирован аналогично [8] при давлении водорода 0.8 бар и температуре около 330 К в течение 3 ч. На его рентгеновской дифракционной картине когерентные эффекты, связанные с распределением атомной плотности, выглядят как очень слабая модуляция фона (рис. 1, *вверху*). Относящиеся в основном к металлической подсистеме, поскольку рассеянием на легких атомах водорода здесь можно пренебречь, эти эффекты были выделены в чистом виде (рис. 1, *внизу*) путем простого сопоставления дифракционных картин для дейтерида и исходного интерметаллида PrNi_2 (рис. 1, *вверху*). При этом полные интенсивности когерентного рассеяния в обоих случаях (т.е. интенсивность диффузного рассеяния в $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$ и брэгговского в PrNi_2) совпали с точностью 10%. Как можно судить по полученному

результату (рис. 1, *внизу*), рентгеновские данные действительно мало подходят для структурного определения.

Нейтрон-дифракционные данные для $\text{PtNi}_2\text{D}_{3.6}$ (рис. 2, *a*) были получены в Лаборатории Леона Бриллюэна на нейтронном дифрактометре 7С2, установленном на реакторе «Орфей». В отличие от рентгена здесь дифракционная картина имеет явно выраженную структуру (ср. рис. 1 и 2, *a*). И первое, что обращает на себя внимание, это ее непохожесть на «классические» картины от обычных аморфных сплавов, в том числе от аморфных фаз Лавеса [12]. Очевидно, что прямое восстановление функции парных корреляций атомов $G(r)$ в данном случае едва ли оправдано. С одной стороны, сделать это корректно весьма затруднительно хотя бы по причине неясности относительно способа введения различных поправок [13] в условиях многокомпонентной системы с сильно различающимися по массе атомами. С другой — даже если эту функцию удастся восстановить, то она в силу своей одномерности не будет столь уж информативной все из-за той же многокомпонентности системы, так что потребуются дополнительные соображения для ее истолкования. В этом отношении функция $G(r)$ мало чем отличается от исходной экспериментальной кривой $I(\vartheta)$. Мы предлагаем иной подход.

В предыдущей работе [8] на основе анализа последовательности фазовых превращений в системе $\text{PtNi}_2\text{-H}$, предшествующих ее аморфизации, и имеющихся структурных данных по кристаллическим гидридам-аналогам было сделано заключение, что аморфное состояние, по-видимому, представляет собой твердый раствор внедрения на основе сильно искаженной решетки исходного интерметаллида PtNi_2 . А причиной искажений являются смещения атомов металла, которые возникают при внедрении водорода в междоузлия $2\text{Pt} + 2\text{Ni}$ и установлении внутри них расстояний металл-водород, идентичных существующим в бинарных гидридах PtH_{2-3} и NiH . Применительно к дифракционному эксперименту эти соображения в случае своей истинности означают, что дифракционную картину от аморфизованного гидрида можно попытаться описать в квазикристаллическом приближении, «сглаживая» картину от соответствующей кристаллической фазы. С этой целью мы воспользовались программой FullProf [14,15], позволяющей рассчитать (и подогнать под экспериментальный) профиль дифракционной картины для заданной кристаллической структуры с учетом реальной микроструктуры образца: микродеформаций (локальных искажений решетки) и микродоменов (размеров зерен — областей когерентного рассеяния). Для описания размерных эффектов мы использовали изотропное шереровское приближение, а эффектов, обусловленных микродеформациями решетки, — орторомбическую модель [15].

На рис. 2, *b* показан результат расчета в первом приближении для неупорядоченного твердого раствора внедрения на основе кубической структуры PtNi_2 (пространственная группа $Fd3m$) с хаотическим распределением атомов водорода по междоузлиям $2\text{Pt} + 2\text{Ni}$ (позиции 96g). При этом атомы металла были смещены из идеальных позиций, занимаемых ими в фазе Лавеса (8a для Pt и 16d для Ni), в позиции общего положения (192i), чтобы сохранить расстояния металл-водород такими же, как в бинарных гидридах. Как можно видеть, здесь отражены основные особенности дифракционной картины.

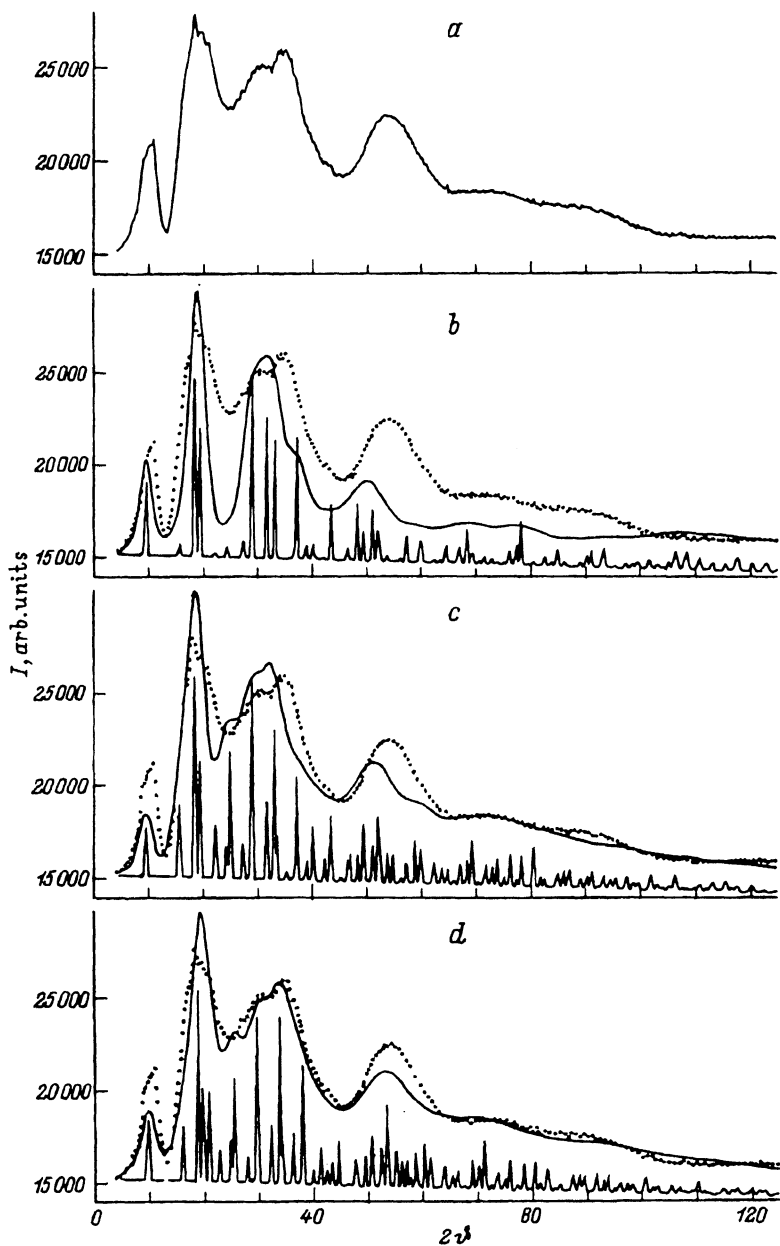


Рис. 2. Нейтронграмма аморфного дейтерида $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$ (фон от пустой кассеты из-под образца вычтен), $\lambda = 0.704 \text{ \AA}$, $T = 300 \text{ K}$ (a) и рассчитанные профили дифракционных картин для различных моделей квазикристалла (b-d): под каждым из них исходный «кристаллический» профиль, точками нанесена экспериментальная кривая.

Структурные характеристики квазикристалла $\text{Pr}_{1-\delta}\text{Ni}_2\text{D}_{3.6} + \delta\text{PrD}_3$, использованные при описании нейтрон-дифракционной картины (рис. 2, d): пространственная группа, позиционные параметры атомов x, y, z , заселенность позиций p , параметры элементарной ячейки a, c (в Å), степень микродеформаций ячейки $\epsilon_a = \sigma_a/a, \epsilon_c = \sigma_c/c$ ($\sigma_{a,c}$ — дисперсии в нормальных распределениях параметров [15]), размер зерен — областей когерентного рассеяния s (в Å), соотношение фаз δ

Параметры	Фаза	
	$\text{Pr}_{1-\delta}\text{Ni}_2\text{D}_{3.6}$	δPrD_3
Пространственная группа	$I4_1/a$	$Fm\bar{3}m$
a	$5.04 = c\sqrt{2}$	5.5
ϵ_a	0.050 ± 0.005	0.050 ± 0.005
c	7.13	-
ϵ_c	0.050 ± 0.005	
s	40 ± 15	40 ± 15
Pr	$16f$	$4a$
x	-0.555	0
y	0.213	0
z	0.384	0
p	0.21 ± 0.03	1
Ni	$16f$	-
x	-0.018	
y	0.539	
z	0.520	
p	0.5	
D	$16f$	$4b$
x	-0.178	0.5
y	0.462	0.5
z	0.300	0.5
p	0.9	1
D	-	$8c$
x		0.25
y		0.25
z		0.25
p		1
δ	0.16 ± 0.12	0.16 ± 0.12

На следующем этапе были учтены корреляции в расположении атомов водорода. Согласно [16], эти корреляции проявляются в виде ближнего порядка в неупорядоченном твердом растворе или в виде сверхструктуры определенного типа в случае его упорядочения. В рамках предлагаемого подхода наиболее прост в реализации второй вариант. На рис. 2, c показан результат расчета для такой сверхструк-

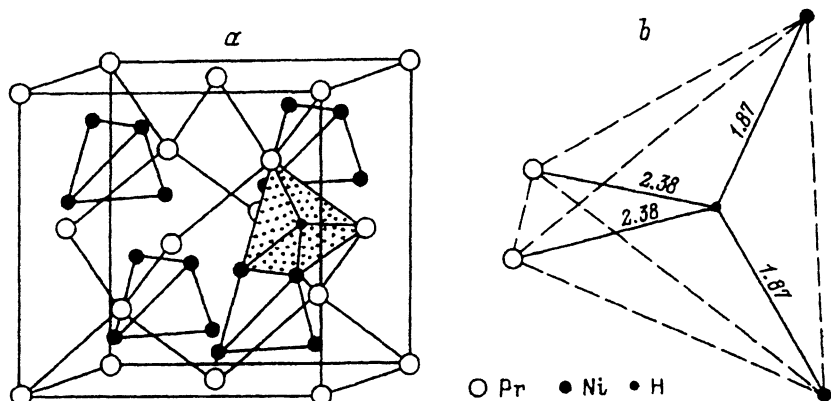


Рис. 3. Строение аморфного дейтерида $\text{PrNi}_2\text{D}_{3.6}$.

a — твердый раствор внедрения на основе искаженной металлической матрицы типа $C15$ с тетраэдрической $2\text{Pr} + 2\text{Ni}$ координацией атомов водорода, последние упорядочены по типу сверхструктуры с $k = 0$ (см. таблицу); *b* — ближайшее окружение атомов водорода — межатомные расстояния металл-водород (в Å) такие же, как в бинарных гидридах PrH_{2-3} и NiH штриховыми линиями обозначены разорванные связи металл-металл (подробнее см. [8]).

туры в квазикристаллическом приближении. Видно, что по сравнению с хаотической моделью (рис. 2, *b*) здесь уже можно надеяться по получении количественного согласия с экспериментом, если устранить основное препятствие — сдвиг рассчитанной картины относительно экспериментальной.

Характер этого сдвига (рост с углом рассеяния) и его направленность (к малым углам) свидетельствуют о завышении расчетных «периодов решетки» квазикристалла, при задании которых мы до сих пор ориентировались на PrNi_2 ($a = 7.29 \text{ \AA}$). Теперь приходится признать, что в дейтериде они меньше, чем в исходном интерметаллиде, т.е. металлическая матрица в процессе гидрирования не расширилась, как это обычно имеет место в кристаллических гидридах-аналогах, а сжалась. Подобный эффект наблюдался ранее в родственной системе $\text{Ge}_{1-x}\text{Ni}_2\text{-H}$ [7] и может быть отнесен за счет увеличения дефектности РЗМ-подрешетки вследствие ухода из нее атомов и образования самостоятельного РЗМ-гидрида (что, по-видимому, и приводит в дальнейшем к распаду всех этих систем с выделением такого гидрида в явном виде [2-8]).

На рис. 2, *d* показан результат расчета для такого «двухфазного» квазикристалла с параметрами, приведенными в таблице. Согласие с экспериментом, если и не вполне удовлетворительное в количественном отношении, в качественном едва ли вызывает сомнения. Как базовая здесь использована типичная для кристаллических гидридов-аналогов сверхструктура с волновым вектором $k = 0$ [16] с той поправкой, что атомы металла и дейтерия в ней смещены из «идеальных» позиций с целью сохранения межатомных расстояний металл-водород. Все позиционные параметры проварьированы для достижения наилучшего согласия с экспериментом. Дальнейшее улучшение, по-видимому, возможно при использовании РМС-метода [9,10], но при этом едва ли следует ожидать принципиального изменения результата.

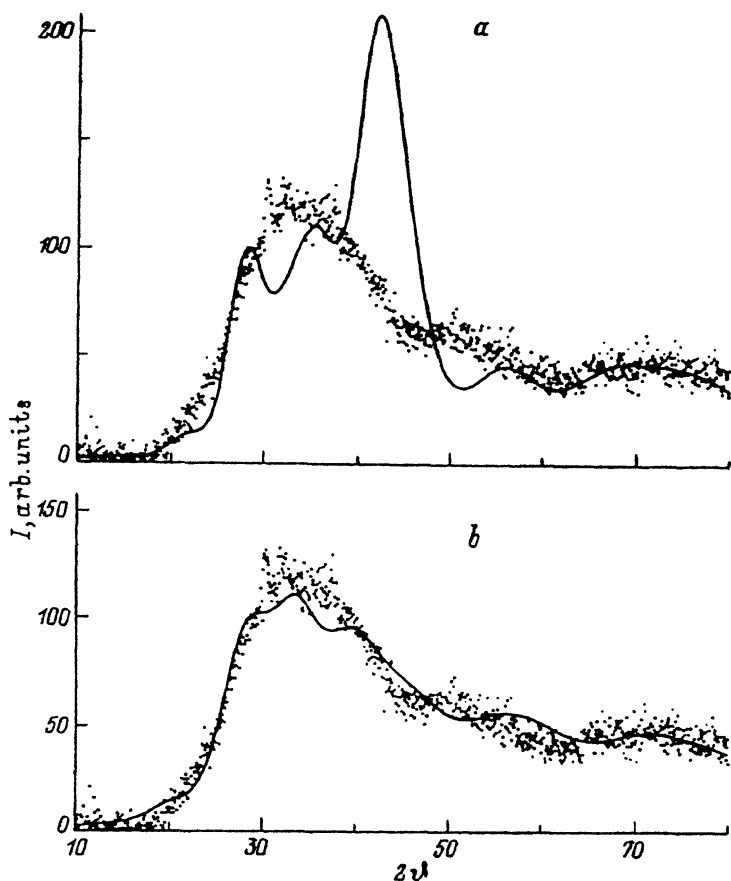


Рис. 4. Рассчитанные профили рентгеновских дифракционных картин для квазикристалла с параметрами из таблицы (а) и в предположении смеси фаз $Pt_{1-x}Ni_3$ [8] и PtD_3 (b). Точками нанесена экспериментальная кривая.

Итак, согласно нейтрон-дифракционным данным, структуру аморфного дейтерида $PtNi_2D_{3.6}$ (рис. 3) действительно можно рассматривать как твердый раствор внедрения на основе (искаженной) решетки исходного интерметаллида $PtNi_2$. В этом отношении она подобна структурам кристаллических гидридов-аналогов, причем до такой степени, что сохраняются даже корреляции в водородной подсистеме. В отличие от кристаллических гидридов здесь металлическая матрица кроме сильных искажений (микродоформации составляют около 5% (см. таблицу)) содержит заметное число вакансий (в среднем 16%), и удаленные из нее атомы Pt образуют собственный гидрид PtD_3 на субатомном уровне (с размерами зерен в несколько десятков ангстрем). При этом межатомные связи металл-водород сохраняются, и, видимо, именно это обстоятельство является причиной аморфизации (подробности см. [8]).

В заключение вернемся к рентгеновским данным (рис. 1, внизу) и попытаемся применить к ним тот же самый подход. На рис. 4,а показан

профиль рентгеновской дифракционной картины, рассчитанный для квазикристалла с параметрами из таблицы. Видно, что здесь едва ли можно говорить даже о качественном согласии с экспериментом. Если, однако, в модели квазикристалла изменить тип металлической матрицы с фазы Лавеса $Pt_{1-x}Ni_2$ на следующий по порядку при ее распаде $Pt_{1-x}Ni_3$ [8], увеличив соответственно количество сопутствующей фазы PtD_3 , ситуация заметно улучшится (рис. 4, б). По-видимому, вблизи поверхности (на глубине в несколько микрон — насколько проникает рентгеновское излучение) структура аморфного гидрида отлична от той, что в объеме, и имеет более явно выраженную склонность к распаду с выделением гидрида празеодима.

Авторы признательны О.А. Лавровой за изготовление образца, В.А. Соменкову и И.И. Борисову за полезные обсуждения, Г.В. Ласковой за помощь в проведении рентгеновских измерений и В.Г. Федорову за техническую поддержку.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 94-02-05988) в рамках Государственной программы «Актуальные направления в физике конденсированных сред», направление «Нейтронные исследования вещества» (проект 2-01).

Список литературы

- [1] Shaltiel D. J. *Less-Common Met.* **62**, 407 (1978).
- [2] Aoki K., Yamamoto T., Masumoto T. *Scr. Metall.* **21**, 1, 27 (1987).
- [3] Aoki K., Masumoto T. *Nippon Kinzoku Gakkai Kaiho* **28**, 10, 803 (1989).
- [4] Matsubara E., Ohzora Y., Waseda Y., Aoki K., Fukamichi K., Masumoto T. *Z. Naturforsch.* **A32**, 582 (1987).
- [5] Aoki K., Yanagitani A., Masumoto T. *Chattopadhyay K: J. Less-Common Met.* **147**, 105 (1989).
- [6] Kanematsu K., Sugiyama T., Sekine M., Okagaki T., Kobayashi K.I. *J. Less-Common Met.* **147**, 9 (1989).
- [7] Paul-Boncour V., Lartigue C., Percheron-Guegan A., Achard J.C., Pannetier J. *J. Less-Common Met.* **143**, 301 (1988).
- [8] Иродова А.В., Лаврова О.А., Ласкова Г.В., Паршин П.П., Шилов А.Л. *ФТТ* **38**, 1, 35 (1996).
- [9] McGreevy R.L., Pusztai L. *Molecular Simulation* **1**, 359 (1988).
- [10] McGreevy R.L., Howe M.A. *Annu. Rev. Mater. Sci.* **22**, 217 (1992).
- [11] Yvon K., Fischer P. In: *Hydrogen in Intermetallic Compounds I*. Springer-Verlag. Berlin (1988).
- [12] Иродова А.В., Соменков В.А., Вавилова В.В., Галкин Л.Н. *Расплавы* **2**, 3, 76 (1988).
- [13] Yarnell J.L., Katz M.J., Wenzel R.G., Koenig S.H. *Phys. Rev.* **A7**, 6, 2130 (1973).
- [14] Rodriguez-Carvajal J. *Physica* **B192**, 55 (1993).
- [15] Rodriguez-Carvajal J., Fernandez-Diaz M.T., Martinez J.L. *J. Phys.: Cond. Matter* **3**, 3215 (1991).
- [16] Somenkov V.A., Irodova A.V. *J. Less-Common Met.* **101**, 481 (1984).