

# Нейтрон-дифракционное исследование фазовых превращений в высококонцентрированных твердых растворах водорода $ZrV_2D_x$ , $4 < x < 5$

© А.Н. Богданова

Российский научный центр „Курчатовский институт“,  
123182 Москва, Россия

E-mail: ban@issph.kiae.ru

(Поступила в Редакцию 13 сентября 2005 г.)

Исследованы структурные фазовые превращения в высококонцентрированных твердых растворах водорода  $ZrV_2D_x$ ,  $4 < x < 5$ , в широкой области температур 1.5–310 К. При концентрациях  $4 < x < 4.5$  обнаружены фазовые превращения, связанные с упорядочением водорода в решетке. В отличие от ранее изученных низкоконцентрированных твердых растворов,  $x < 4$ , здесь упорядочение атомов водорода сопровождается изменением их координации в процессе формирования сверхструктуры. Установлено, что этот эффект обусловлен короткодействующим взаимодействием между атомами водорода. Определен новый тип водородной сверхструктуры со стехиометрическим составом  $ZrV_2D_5$ . При концентрациях водорода  $x > 4.5$  твердые растворы распадаются в области низких температур. Построена фазовая диаграмма.

Работа частично поддержана Советом по грантам Президента РФ, НШ-2037.2003.2.

PACS: 61.12.Ld, 61.44.Br

## 1. Введение

Как известно, кубическая фаза Лавеса  $ZrV_2$  легко поглощает водород, образуя твердые растворы внедрения  $ZrV_2H_x$  вплоть до максимальной концентрации  $x = 6$ . При изменении температуры в этих твердых растворах происходят многочисленные фазовые превращения, связанные с перераспределением водорода в решетке (для обзора см. [1]). Выполненные к настоящему времени нейтрон-дифракционные исследования касались в основном превращений в области низких и средних концентраций водорода,  $x < 4$  (см., например, [2,3]). О высококонцентрированных твердых растворах известно очень немного.

Вблизи максимальной концентрации,  $x = 6$ , твердые растворы водорода существуют только в упорядоченном состоянии и характеризуются волновым вектором  $\mathbf{k} = (001)$ . Их структура определена в [4]. При концентрациях  $4 < x < 5$  твердые растворы находятся в разупорядоченном состоянии выше комнатной температуры [5]. Атомы водорода хаотически распределены по двум типам тетраэдрических междоузлий,  $2Zr + 2V$  и  $1Zr + 3V$ . Фазовые превращения изучены только на нижней границе [2,3]. Здесь образуется упорядоченная по водороду фаза (водородная сверхструктура) с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ , и атомы водорода занимают только один тип междоузлий,  $2Zr + 2V$ .

В настоящей работе приводятся результаты систематического исследования структурных фазовых превращений в области концентраций водорода  $4 < x < 5$ .

## 2. Образцы и методика эксперимента

Исследование фазовых превращений водорода в  $ZrV_2H_x$  было выполнено с помощью наиболее инфор-

мативного метода — дифракции нейтронов. Для уменьшения некогерентного рассеяния нейтронов использовались образцы, содержащие тяжелый изотоп водорода — дейтерий. В дальнейшем термины „водород“ и „гидриды“ будут применяться к образцам независимо от их изотопического состава. Образцы  $ZrV_2D_{4.32}$ ,  $ZrV_2D_{4.75}$ ,  $ZrV_2D_{4.92}$ , а также эталонный образец  $ZrV_2D_{3.9}$ , были получены методом прямого насыщения водородом интерметаллида  $ZrV_2$ . Методика синтеза описана в [1]. Содержание водорода в образцах определено с точностью  $\pm 0.03$ . Образцы были аттестованы на однофазность и однородность с помощью рентгеновского фазового анализа.

Нейтрон-дифракционные эксперименты выполнены в Лаборатории Леона Бриллюэна (Центр исследований в Сакле, Франция). Поиск фазовых переходов осуществлялся на светосильном дифрактометре G4.1 ( $\lambda = 2.427 \text{ \AA}$ ) в наиболее вероятном, согласно [1], диапазоне температур  $1.5 \leq T \leq 315 \text{ K}$ . Полное структурное определение обнаруженных фаз проводилось с использованием данных, полученных на дифрактометре высокого разрешения 3T2 ( $\lambda = 1.225 \text{ \AA}$ ). Данные обрабатывались методом полнопрофильного анализа с использованием программы FullProf [6].

## 3. Результаты и обсуждение

3.1.  $ZrV_2D_{4.32}$ : фазовый переход порядок–беспорядок. Водородная сверхструктура нового типа. Изменения на дифракционной картине  $ZrV_2D_{4.32}$  начинаются чуть ниже 300 К (рис. 1, *b*) и имеют сильное сходство с изменениями, ранее наблюдавшимися в  $ZrV_2D_{4-\delta}$  [2]. Как и в случае  $ZrV_2D_{4-\delta}$ , выше 300 К на дифракционной картине наблюдается

Таблица 1. Структурные параметры разупорядоченной фазы  $ZrV_2D_{4.32}$ ,  $T = 340$  К

Атом	Тип позиций	Тип междоузлий	Координаты			Вероятность заполнения
			x	y	z	p
Zr	8a	—	0.125	0.125	0.125	1
V	16d	—	0.5	0.5	0.5	1
D(1)	96g	2Zr + 2V	0.3114(1)	0.3114(1)	0.1256(2)	0.264(1)
D(2)	32e	1Zr + 3V	0.2749(3)	0.2749(3)	0.2749(2)	0.272(1)
D(3)	8b	4V	0.375	0.375	0.375	0.048(1)

Пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ ,  $a = 7.8704(1)$  Å,  $B_{Zr} = B_V = 0.12(2)$  Å<sup>2</sup>,  $B_D = 0.98(2)$  Å<sup>2</sup>,  $R_{\text{срх}} = 2.64\%$ ,  $R_p = 2.76\%$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 4.14\%$ .

сильное диффузионное рассеяние (около  $2\theta = 75^\circ$  на рис. 1, b), которое постепенно исчезает с понижением температуры, и вместо него появляется дополнительное отражение (420), при этом другие отражения расщепляются и меняются по интенсивности. По аналогии с  $ZrV_2D_{4-\delta}$  естественно предположить, что здесь происходит фазовый переход типа порядок–беспорядок в водородной подрешетке, в результате которого ближний

порядок в расположении атомов водорода сменяется дальним порядком с волным вектором  $\mathbf{k} = 0$ . Температура перехода, определенная по температурной зависимости пика (420), находится вблизи 290 К, что на 35 К ниже, чем в эталонном образце  $ZrV_2D_{3.9}$  (рис. 1, a).

Расчет полного профиля дифракционной картины при 340 К (рис. 2, a) показал, что твердый раствор водорода  $ZrV_2D_{4.32}$  находится в разупорядоченном состоянии. Подавляющая часть атомов водорода (98.5%) располагается в тетраэдрических междоузлиях 2Zr + 2V и 1Zr + 3V, которые заполняются почти равновероятно (табл. 1), что согласуется с [5]. В то же время для достижения наилучшего согласия с экспериментом необходимо некоторое количество атомов водорода (около 1.5%) разместить в тетраэдрических междоузлиях другого типа 4V (табл. 1), которые были проигнорированы в [5]. Пренебрежение этими междоузлиями приводит к увеличению брэгговского  $R$ -фактора ( $R_{\text{Bragg}}$ ) почти вдвое.

При 10 К дифракционная картина  $ZrV_2D_{4.32}$  совпадает полуколичественно ( $R_{\text{Bragg}} \approx 16\%$ ) с картиной, рассчитанной в рамках известной водородной сверхструктуры  $ZrV_2D_4$  (рис. 2, b). Естественно предположить, что упорядоченная фаза  $ZrV_2D_{4.32}$  отличается от сверхструктуры  $ZrV_2D_4$  распределением избыточных (0.32) атомов водорода. Размещение этих атомов по междоузлиям 2Zr + 2V и 1Zr + 3V, доминирующим в разупорядоченной фазе, является нетривиальной задачей. Сложность заключается в том, что в сверхструктуре  $ZrV_2D_4$  атомы водорода упорядочены таким образом, что все оставшиеся незанятыми междоузлия этих типов полностью блокированы и недоступны для избыточных атомов [7]. Другими словами, сверхструктура  $ZrV_2D_{4.32}$ , основанная на междоузлиях 2Zr + 2V и 1Zr + 3V, может реализоваться только в том случае, если частично разрушить саму сверхструктуру  $ZrV_2D_4$ . Такие модели с минимальными изменениями сверхструктуры  $ZrV_2D_4$  были предложены в [7], но ни одна из них не описывает полной дифракционной картины  $ZrV_2D_{4.32}$  лучше, чем сама сверхструктура  $ZrV_2D_4$ .

В отличие от 2Zr + 2V и 1Zr + 3V междоузлия 4V, второстепенные в разупорядоченной фазе, не блокируются в сверхструктуре  $ZrV_2D_4$  и доступны для избыточных атомов водорода. Добавление в них 0.32 атомов водорода

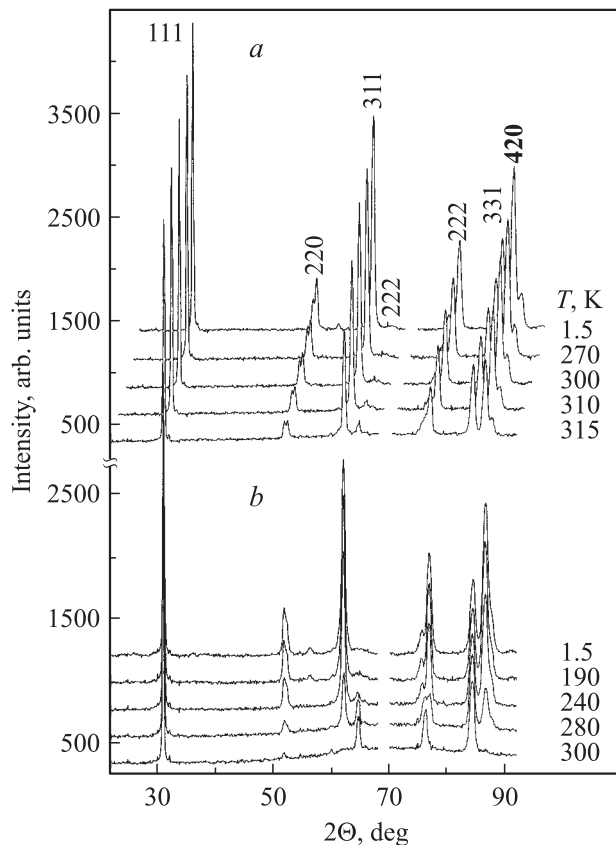
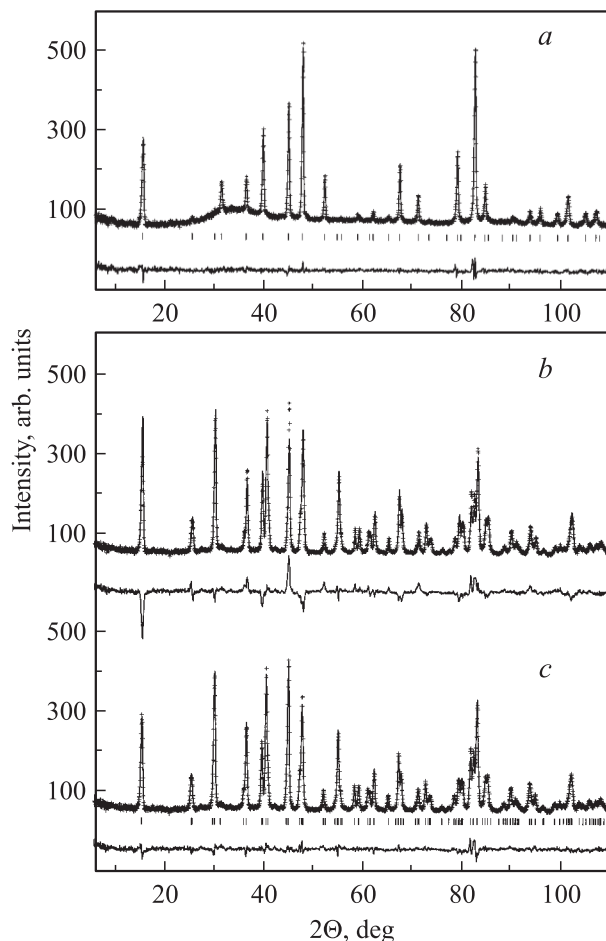


Рис. 1. Температурные изменения нейтрон-дифракционных картин (a)  $ZrV_2D_{3.9}$  и (b)  $ZrV_2D_{4.32}$ ,  $\lambda = 2.427$  Å. Индексы отражений даны в ГЦК ячейке неупорядоченной фазы, жирными цифрами обозначено отражение (420), запрещенное в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$ . Исключены области с отражениями от ванадиевой кассеты.



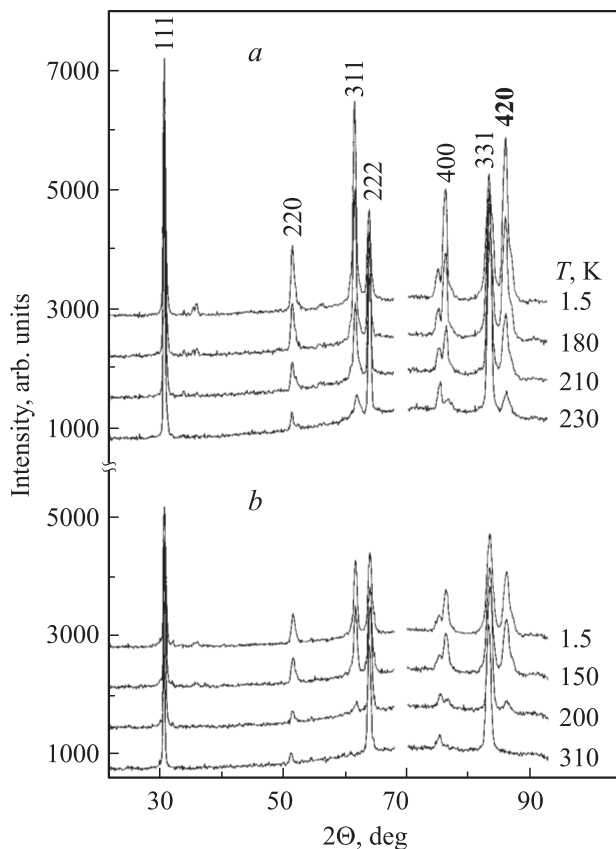
**Рис. 2.** Нейтрон-дифракционные картины  $ZrV_2D_{4.32}$ ,  $\lambda = 1.2252 \text{ \AA}$ : для разупорядоченной фазы,  $T = 340 \text{ K}$  (a), и водородной сверхструктуры с  $\mathbf{k} = 0$ ,  $T = 10 \text{ K}$  (b, c). Крестики — экспериментальные точки. Сплошные линии соответствуют рассчитанным кривым: (a) по данным из табл. 1, (b) в рамках известной сверхструктуры  $ZrV_2D_4$  [2,3], (c) по данным из табл. 2. Ниже экспериментальных приведены разностные кривые между экспериментом и расчетом; вертикальными штрихами отмечены положения брэгговских отражений.

при незначительном разупорядочении сверхструктуры  $ZrV_2D_4$  позволяет полностью описать дифракционную картину  $ZrV_2D_{4.32}$  (рис. 2, c, табл. 2, детали структурного определения в [8]). Полное заполнение этих междуузлий соответствует стехиометрическому составу упорядоченной фазы  $ZrV_2D_5$ . Однако реальная область существования сверхструктуры  $ZrV_2D_5$  заметно уже.

**3.2.  $ZrV_2D_{4.75}$ ,  $ZrV_2D_{4.92}$ : распад и упорядочение.** Как и в случае  $ZrV_2D_{4.32}$ , на дифракционных картинах  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$  (рис. 3) при низких температурах появляется дополнительное сверхструктурное отражение (420), свидетельствующее о формировании упорядоченной фазы с волновым вектором  $\mathbf{k} = 0$ . В то же время диффузное рассеяние, указывающее на наличие ближнего порядка в водородной подрешетке, не исчезает, как в  $ZrV_2D_{4.32}$ , и остается интенсивным

вплоть до самых низких температур. Казалось бы, оба факта легко примирить, предположив, что в  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$  водородная сверхструктура  $ZrV_2D_{5-\delta}$  разупорядочена сильнее, чем в  $ZrV_2D_{4.32}$ . Однако проведенные расчеты не подтвердили это предположение. Низкотемпературные дифракционные картины для  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$  не удалось описать даже количественно.

Альтернативой упорядочению является распад твердого раствора. Действительно дифракционные данные для  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$  хорошо описываются в предположении, что при низкой температуре водородная структура  $ZrV_2D_{5-\delta}$  сосуществует с полностью разупорядоченной фазой  $ZrV_2D_{\sim 5.1}$  [7], причем с концентрацией водорода меняется соотношение этих фаз (рис. 4). Параметры сверхструктуры  $ZrV_2D_{5-\delta}$  в обоих случаях одинаковы и практически совпадают с параметрами, определенными для  $ZrV_2D_{4.32}$  (табл. 2), за исключением увеличенных периодов решеток,  $a = 5.543 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.950 \text{ \AA}$ , и вероятности заполнения 4V-междоузлий, которая здесь несколько больше,  $P_{4V} \approx 0.5$ . Другими словами, область существования сверхструктуры  $ZrV_2D_{5-\delta}$  обрывается значительно раньше, чем достигается стехиометрический состав, при  $\delta \approx 0.5$ .



**Рис. 3.** Температурные изменения нейтрон-дифракционных картин  $ZrV_2D_{4.75}$  (a) и  $ZrV_2D_{4.92}$  (b)  $\lambda = 2.427 \text{ \AA}$ . Индексы отражений даны в ГЦК ячейке неупорядоченной фазы, жирными цифрами обозначено отражение (420), запрещенное в пространственной группе  $Fd\bar{3}m$ . Исключены области с отражениями от ванадиевой кассеты.

**Таблица 2.** Параметры сверхструктуры  $ZrV_2D_{4.32}$ ,  $T = 10$  К

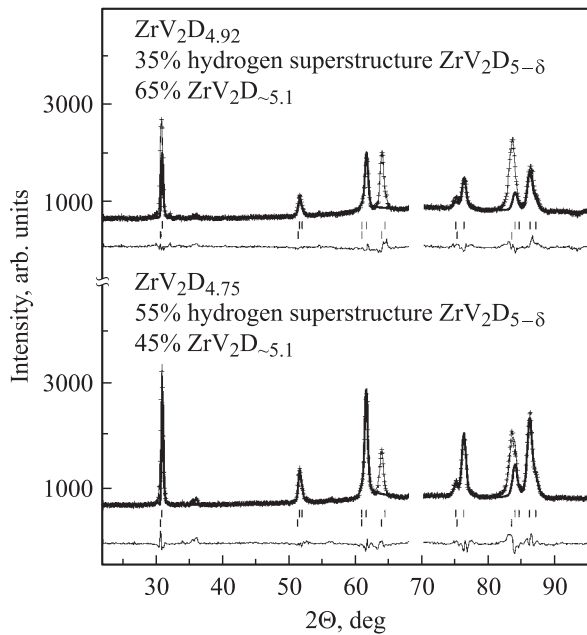
Атом	Тип позиций	Тип междоузлий	Координаты			Вероятность заполнения
			x	y	z	P
Zr	4a	—	0	0.25	0.125	1
V	8d	—	0.25	0.25	0.75	1
D(1)	16f	2Zr + 2V	0.1826(2)	0.4316(3)	0.3136(1)	0.955(9)
D(2)	4b	4V	0	0.75	0.375	0.312(1)
D(3)	16f	2Zr + 2V	0	0.6218	0.1243	0.037(2)
D(4)	16f	2Zr + 2V	0.8134	0.4352	0.3109	0.013(2)
D(5)	16f	1Zr + 3V	0	0.5478	0.2739	0.006(2)

Пространственная группа  $14_1/a$ ,  $a = 5.5170(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.9212(2) \text{ \AA}$ ,  $B_{Zr} = B_V = 0.14(4) \text{ \AA}^2$ ,  $B_D = 0.98(8) \text{ \AA}^2$ ,  $R_{\text{exp}} = 2.92\%$ ,  $R_p = 3.97\%$ ,  $R_{\text{Bragg}} = 4.67\%$ .

Что касается разупорядоченной фазы  $ZrV_2D_{\sim 5.1}$  ( $a \approx 7.93 \text{ \AA}$ ), то она представляет собой предельно насыщенный неупорядоченный твердый раствор водорода, в котором степень заполнения междоузлий 1Zr + 3V почти вдвое превышает степень заполнения междоузлий 2Zr + 2V [9].

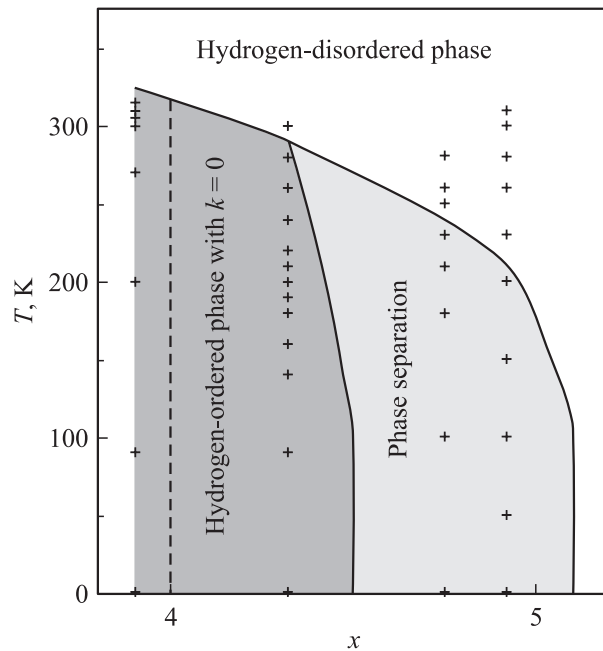
### 4. Заключение

Результаты проведенного исследования суммированы на фазовой диаграмме (рис. 5). В высококонцентрированных твердых растворах водорода  $ZrV_2D_x$  имеют место те же типы фазовых превращений, связанные с перераспределением водорода в решетке — упорядочение и распад — которые ранее наблюдались при низких концентрациях водорода. Особенностью упорядочения при высоких концентрациях является изменение координации атомов водорода, в результате чего возникает потенциальная возможность образования водород-



**Рис. 4.** Нейтрон-дифракционные картины  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$  при низкой температуре  $T = 1.5$  К ( $\lambda = 2.427 \text{ \AA}$ ). Крестики — экспериментальные точки. Сплошные линии соответствуют рассчитанным кривым (жирными линиями выделены кривые, соответствующие упорядоченной фазе  $ZrV_2D_{5-\delta}$ ). Ниже экспериментальных приведены разностные кривые между расчетом и экспериментом; вертикальными штрихами отмечены положения брэгговских отражений.

Температура твердых растворов водорода  $ZrV_2D_{4.75}$  и  $ZrV_2D_{4.92}$ , определенная по температурной зависимости сверхструктурного отражения (420), понижается с концентрацией водорода и находится вблизи 240 и 210 К соответственно (рис. 3).



**Рис. 5.** Фазовая диаграмма  $ZrV_2D_x$  в области высоких концентраций водорода  $4 < x < 5$ . Крестиками обозначены точки, в которых выполнены нейтрон-дифракционные исследования. Сплошные линии соответствуют фазовым границам, восстановленным из нейтрон-дифракционных данных. Штриховая линия соответствует концентрации, выше которой происходит изменение координации водорода при фазовом переходе.

ной сверхструктуры экстремального состава —  $ZrV_2D_5$ . В реальности верхняя граница области существования этой сверхструктуры находится значительно ниже, вблизи состава  $ZrV_2D_{4.5}$ . Причина такого ограничения составляет предмет отдельного исследования.

Автор признателен А.В. Иродовой, сотрудникам Лаборатории Л. Бриллюэна Ж. Андре и Ф. Буре за полезные обсуждения и помощь в проведении экспериментов.

## Список литературы

- [1] А.В. Иродова, О.А. Лаврова, Г.В. Ласкова, М.Е. Кост, Л.Н. Падурец, А.Л. Шиллов. *ЖНХ* **33**, 7, 1879 (1988).
- [2] J.-J. Didisheim, K. Yvon, P. Fischer, P. Tissot. *Sol. State Commun.* **38**, 637 (1981).
- [3] A.V. Irodova, G. Andre, F. Boure. *J. Alloys Comp.* **302**, 159 (2000).
- [4] A.N. Bogdanova, A.V. Irodova, G. Andre, F. Boure. *J. Alloys Comp.* **356–357**, 50 (2003).
- [5] J.-J. Didisheim, K. Yvon, D. Shaltiel, P. Fischer, P. Bujard, E. Walker. *Sol. State Commun.* **32**, 1087 (1979).
- [6] J. Rodriguez-Carvajal. *Physica B* **192**, 55 (1993).
- [7] A.N. Bogdanova, G. Andre. *J. Alloys Comp.* **379**, 54 (2004).
- [8] A.N. Bogdanova, A.V. Irodova, G. Andre, F. Boure. *J. Alloys Comp.* **396**, 25 (2005).
- [9] V.A. Somenkov, A.V. Irodova. *J. Less-Common Met.* **101**, 481 (1984).