

Динамика и локализация водорода в $TaO_{0.03}H_{0.01}$

© С.И. Морозов, Н.Г. Примаков

Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия
E-mail: morozov@ipre.ru

(Поступила в Редакцию 15 июня 2004 г.
В окончательной редакции 13 сентября 2004 г.)

Представлены результаты исследования динамики атомов водорода в твердых растворах внедрения Ta–H и Ta–O–H. Определены энергии колебаний примесей внедрения H и получены константы атомного силового взаимодействия металл–примесь с учетом колебаний атомов матрицы. Определена позиция локализации водорода в твердом растворе Ta–O–H. Водород, как и в системе Ta–H, локализован в относительно неискаженных тетраэдрах, и атомы кислорода расположены по отношению к водороду не ближе, чем в третьей координационной сфере октаэдрических междоузлий.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Калужской области (проекты № 01-02-96002 и 01-03-96009).

В тройных сплавах внедрения динамика и локальная структура ближайшего к водороду окружения зависят от концентрации H и *p*-элементов, температуры и от структуры решетки растворителя. Атомы кислорода, присутствующие в металлах, могут служить ловушками для атомов водорода. Захват водорода на примесных ловушках приводит к ряду интересных эффектов. В частности, к стабилизации α -фазы по водороду при низких температурах, изменению позиции локализации водорода и др. Так, например, в системе Ti–O–H при определенной концентрации кислорода происходит переход атомов водорода из тетраэдрической позиции (ТП) в октаэдрическую междоузельную позицию (ОП). При этом водород остается в твердом растворе в ОП вплоть до 5 К [1].

Тот факт, что в переходных металлах *Va* группы кислород и азот являются ловушками для атомов водорода, подтвержден различными экспериментальными методами. Методом неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН) исследовались главным образом системы на основе ниобия (см., например, [2]). Было подтверждено, что кислород и азот действуют как ловушки водорода, захватывая по одному атому водорода на один атом *p*-элемента, и подавляют гидридообразование в системах Nb–(O,N)–H вплоть до температуры жидкого гелия. Кроме того, было показано, что как в незахваченном, так и в захваченном, состоянии водород в этих системах локализуется в тетраэдрических междоузлиях решетки матрицы. Аналогичные результаты были получены в недавней работе [3] для системы Ta–N–H. В случае системы Ta–O такие исследования методом НРН не выполнялись и поэтому представляют самостоятельный интерес. В настоящей работе представлены результаты исследования твердых растворов внедрения (ТРВ) Ta–H и Ta–O–H с точки зрения взаимного внедрения атомов различного сорта на их локализацию. Такого рода информацию можно получить из анализа структуры локальных мод кислорода и водорода, поскольку локальные колебания (ЛК) атомов внедрения чрезвычайно чувствительны к типу, размерам междоузельной

позиции и локальному окружению. Для систем Me–H это надежно установленный факт. Особенно наглядно он проявляется в системах, в которых водород может занимать как тетраэдрические, так и октаэдрические междоузлия (V–H [4–6], Ti–O–H [1,7]).

В первичном твердом растворе Ta–H водород занимает тетраэдрические междоузлия (см., например, [8]). Для определения позиции локализации водорода в ТРВ Ta–O были проведены измерения спектров НРН образцов $TaO_{0.03}H_{0.01}$ и $TaH_{0.01}$.

Образцы $TaH_{0.01}$ готовились путем насыщения пластины тантала водородом из газовой фазы. На первом этапе приготовления образцов $TaO_{0.03}H_{0.01}$ пластины тантала насыщались кислородом из газовой фазы при $T = 1100^\circ\text{C}$ с последующей закалкой в масло после гомогенизирующего отжига в течение 5 h. Рентгеновские исследования образцов показали, что кислород находится в ТРВ и параметр решетки $a = 3.314 \pm 0.002 \text{ \AA}$ соответствует составу $3.077 \pm 0.002 \text{ at.\% (TaO}_{0.03})$, что находится в хорошем согласии с количеством поглощенного газа. На втором этапе полученный образец $TaO_{0.03}$ делится на две равные части, и одна из частей насыщалась водородом до состава $TaO_{0.03}H_{0.01}$. Для этого водород, предварительно набранный в калиброванные объемы, подавался на образец, находящийся в известном объеме при температуре 1000°C . Давление газа на образце увеличивалось вплоть до давления насыщенных паров водорода $P \approx 150 \text{ mmHg}$, соответствующего составу $TaH_{0.01}$ при 1000°C . После гомогенизирующей выдержки образец закаливался в масло. Определенный по привесу образцов состав соответствовал $TaO_{0.03}H_{0.01}$, что подтвердили дальнейшие измерения спектров НРН.

Нейтроноскопические исследования проводились на спектрометре НРН прямой геометрии ДИН-2ПИ, установленном на реакторе ИБР-2 [9], в режиме приобретения нейтронами энергии. Помимо ТРВ $TaH_{0.01}$ и $TaO_{0.03}H_{0.01}$ измерялись также образцы чистого тантала и $TaO_{0.03}$. Все измерения проводились в одинаковой геометрии. Образцы собирались в плоские пластины

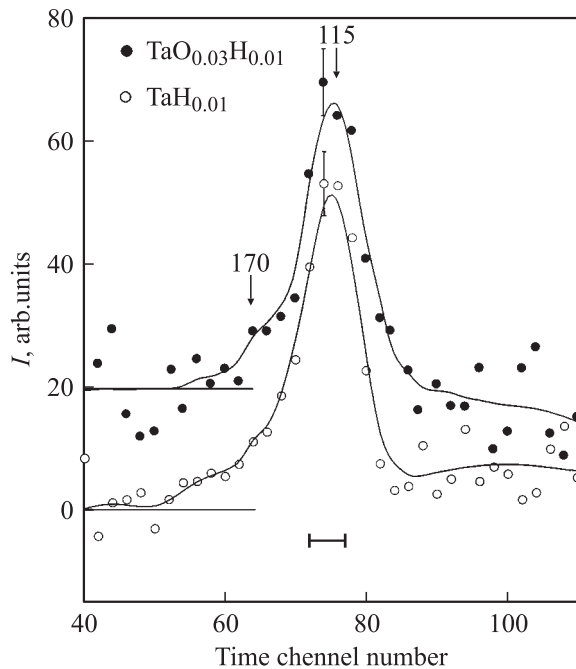


Рис. 1. Спектры НРН атомов водорода в сплавах $\text{TaH}_{0.01}$ и $\text{TaO}_{0.03}\text{H}_{0.01}$. Над стрелками указаны передачи энергии ε в meV . Вертикальными и горизонтальными штрихами показаны статистическая точность и полуширина функции разрешения прибора соответственно. Сплошная линия — результат сглаживания экспериментального спектра методом FFT.

$100 \times 100 \times 1 \text{ mm}$, среднее пропускание которых по сечению рассеяния нейтронов составляло около 96%, что обеспечивало отсутствие заметного вклада процессов многократного рассеяния в изменяемые спектры НРН. Начальная энергия падающих на образец нейтронов составляла $E_0 = 8.2 \text{ meV}$. Рассеянные нейтроны регистрировались в диапазоне углов $70^\circ - 134^\circ$. Разрешение прибора в области передач энергии $\varepsilon = E - E_0 = 120 \text{ meV}$, соответствующей области локальных колебаний (ЛК) атомов водорода, составляло $R \approx 12 \text{ meV}$.

Путем вычета фона быстрых нейтронов, учета коэффициента ослабления первичного и однократно рассеянного пучка нейтронов и эффективности детекторов из спектров НРН получались дважды дифференциальные сечения (ДДС) исследовавшихся образцов Ta , $\text{TaH}_{0.01}$, $\text{TaO}_{0.03}$ и $\text{TaO}_{0.03}\text{H}_{0.01}$. Затем методом вычитания проводилась обработка в некогерентном приближении спектров ДДС до уровня парциальных спектров частот примесных атомов О и Н. Такая процедура, как показывает практика, правомерна в случае малых ($\leq 2-3 \text{ at.}\%$) концентраций примеси и позволяет учесть вклад многофонного рассеяния нейтронов на атомах матрицы.

В спектрах НРН обеих водородосодержащих систем $\text{TaH}_{0.01}$ и $\text{TaO}_{0.03}\text{H}_{0.01}$ в области передач энергии $\varepsilon_1 \approx 115 \text{ meV}$ наблюдались дополнительные особенности по отношению к спектрам чистого Ta и $\text{TaO}_{0.03}$. На рис. 1 приведены усредненные по углам разности спектров НРН ($\text{TaO}_{0.03}\text{H}_{0.01} - \text{TaO}_{0.03}$) и ($\text{TaH}_{0.01} - \text{Ta}$).

Полученные спектры вычитания отвечают рассеянию на атомах водорода. Как видно из рис. 1, положение и вид пика $\varepsilon_1 = 115 \pm 3 \text{ meV}$ совпадают для обеих систем. Таким образом, не наблюдается заметного влияния атомов кислорода на динамику водородных атомов. Поскольку динамика внедренного атома чрезвычайно чувствительна к локальному окружению, этот факт свидетельствует, что водород находится в неискаженных ТП. Можно также сделать вывод о том, что система Ta-O-H в структурно-динамическом плане подобна системе Ta-N-H . Полученное значение энергии низкочастотной колебательной моды водорода близко к значению, полученному для Н в ТРВ Ta-N и Ta-N-H ($\varepsilon_1 = 113 \pm 1 \text{ meV}$) [3]. В той же работе показано, что энергетическое положение высокочастотной моды водорода ($\varepsilon_{2,3} = 160-163 \pm 1 \text{ meV}$) не претерпевает существенных изменений ни при добавлении в систему Ta-N азота, ни при переходе системы Ta-N из α -фазы в гидридную фазу. Основные различия в спектре высокочастотных колебаний атомов водорода в тантале в присутствии и отсутствии примесных ловушек наблюдаются в ширине линии ($\Delta\varepsilon_{2,3} \approx 11.5 \text{ meV}$ для $\text{TaH}_{0.086}$ и $\Delta\varepsilon_{2,3} \geq 20 \text{ meV}$ для $\text{TaN}_{0.006}\text{H}_{0.003}$ [3]).

В приведенных на рис. 1 спектрах вычитания практически не проявляется высокочастотный пик, отвечающий дважды вырожденным колебаниям атомов водорода в ТП (наблюдается лишь незначительный перегиб в области 170 meV , что соответствует ожидаемой энергии высокочастотных колебаний атомов водорода в исследуемом образце). Это связано с малой заселенностью соответствующих уровней колебательной энергии при комнатной температуре. Опираясь на вывод о независимости формы спектра водорода от присутствия в сплаве примесей p -элементов, можно сложить оба спектра НРН для увеличения статистической точности. После этого спектр частот водорода был рассчитан для среднего спектра неупругого рассеяния нейтронов Н-атомами. Результат приведен на рис. 2. В суммарном парциальном спектре частот атомов водорода проявляется высокочастотный пик ($\varepsilon \approx 175 \text{ meV}$). Полученное значение энергии высокочастотного пика выше, чем приводимые в публикациях энергии водородного дублета как в α -фазе Ta-N ($\varepsilon_{2,3} \approx 154-164 \text{ meV}$) [3,8], так и в $\text{TaN}_{0.006}\text{H}_{0.003}$ ($\varepsilon_{2,3} \approx 160-163 \text{ meV}$) [3]. Однако следует отметить, что учет фактора Дебая-Валлера смещает положение максимума в сторону больших энергий. Этот эффект виден и в положении низкочастотного синглета ($\varepsilon_1 = 115 \pm 3 \text{ meV}$ в спектре НРН на рис. 1 и $\varepsilon_1 = 118 \pm 3 \text{ meV}$ в спектре $g_H(\varepsilon)$ на рис. 2). Особенно заметен этот эффект в случае широких пиков, что, как правило, имеет место в случае высокочастотных мод атомов водорода в переходных металлах V группы.

В пределах погрешности измерений отношение полученных значений частот колебаний атомов водорода $\varepsilon_{2,3}/\varepsilon_1 \approx \sqrt{2}$, что соответствует расщеплению колебательной мод в неискаженном тетраэдре ОЦК структуры. Рассчитанная с учетом колебаний атомов матрицы (аналогично [10]) величина межатомной константы связи

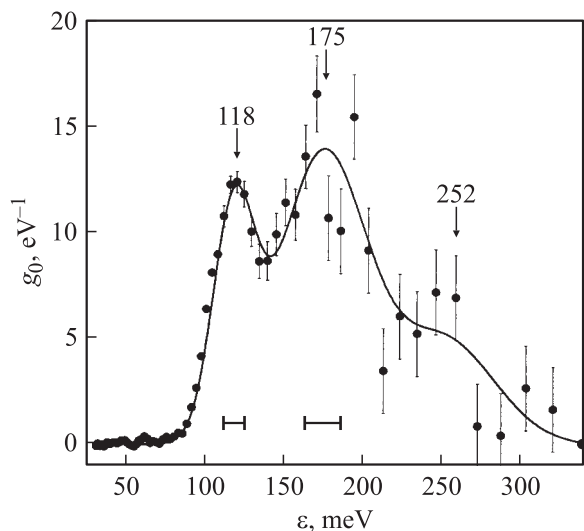


Рис. 2. Суммарный частичный спектр частот атомов водорода в Та и α -твердом растворе ТаО_{0.03}Н_{0.01}. Сплошная линия — результат описания спектра тремя гауссианами. Высокочастотное крыло спектра связано с двухфононными процессами. Обозначения те же, что и на рис. 1.

Та–Н для обеих систем $f_l = (6.9 \pm 0.5) \times 10^4$ dyn/cm. Оценка в эйнштейновском приближении константы межатомного взаимодействия между ближайшими соседями Та–Та, исходя из среднеквадратичной частоты колебаний атомов матрицы $\langle \omega^2 \rangle = 257$ meV², дает значение $f_l \approx 6.7 \times 10^4$ dyn/cm. Близость приведенных значений констант носит случайный характер — в подобной системе Nb–Н энергии колебаний атомов водорода (см., например, [2]) и соответственно константа связи Nb–Н практически совпадают со значениями для Та–Н, однако константа связи Nb–Nb, также оцененная в эйнштейновском приближении из среднеквадратичной частоты колебаний атомов матрицы $\langle \omega^2 \rangle = 360$ meV² [11], дает значение $f_l = 4.8 \times 10^4$ dyn/cm, что не соответствует изотопическому приближению.

Таким образом, поведение водорода в системе Та–О–Н аналогично его поведению в системе Та–Н–Н (по крайней мере при $T \approx 300$ К). Полученные данные позволяют утверждать, что в α -ТаО_{0.03}Н_{0.01}, как и в α -Та–Н, водород занимает Т-позиции. При этом подобие спектров низкочастотных мод атомов водорода в обеих системах говорит о том, что водород локализован в относительно неискаженных тетраэдрах и атомы кислорода расположены по отношению к водороду не ближе, чем в третьей координационной сфере октаэдрических междоузлий. В противном случае расстояние R_{O-H} было бы сравнимо или меньше, чем R_{Me-H} , что неизбежно привело бы к заметному искажению спектра ЛК водорода по отношению к безкислородному образцу.

В заключение авторы выражают благодарность С.В. Терехову, В.В. Казарникову и Г.П. Никонорову за помощь на отдельных этапах работы.

Список литературы

- [1] А.В. Белушкин, С.И. Морозов, И. Натканец, В.В. Сумин. Сообщения ОИЯИ-Р14-86-41. Дубна (1986). 8 с.
- [2] A. Magerl, J.J. Rush, J.M. Rowe, D. Richter, H. Wipf. Phys. Rev. B **27**, 927 (1983).
- [3] M. Heene, H. Wipf, T.J. Udovic, J.J. Rush. J. Phys.: Condens. Matter **12**, 6183 (2000).
- [4] G. Verdan, R. Rubin, W. Kley. Neutron Inelastic Scattering. Proc. Symp. IAEA. Vienna. (1968). Vol. 1. P. 223.
- [5] D. Klauder, V. Lottner, H. Shöber. Sol. Stat. Commun. **32**, 8, 617 (1979).
- [6] R. Hempelmann, D. Richter, D.L. Price. Phys. Rev. Lett., **58**, 10, 1016 (1987).
- [7] К.Н. Кречун, С.И. Морозов, И. Натканец, В.В. Сумин. ФТТ **30**, 9, 2585 (1988).
- [8] A. Magerl, J.J. Rush, J.M. Rowe. Phys. Rev. B **33**, 4, 2093 (1986).
- [9] В.А. Парфенов, П.С. Клемышев, И.Г. Морозов, А.Ф. Павлов. Neutr. Inelast. Scatt., IAEA. Vienna (1978). Vol. 1. P. 81.
- [10] С.И. Морозов, В.В. Казарников. ФТТ **35**, 11, 3145 (1993).
- [11] С.И. Морозов, С.А. Данилкин, В.Т. Эм. ЖЭТФ **109**, 6, 2130 (1996).