

О ЛОКАЛИЗАЦИИ ВОДОРОДА В β' -ФАЗЕ $\text{VO}_{0.2}$ *С.И.Морозов**Государственный научный центр РФ "Физико-энергетический институт",
249020 Обнинск, Россия*

Поступила в редакцию 15 января 1998 г.

Приводятся результаты исследования динамики атомов водорода в ОЦТ решетке β' -фазы внедрения ванадий – кислород методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. На основании анализа структуры исследуемого сплава делается вывод о том, что водород в решетке локализован в тетраэдрических междоузлиях с точечной симметрией почти идеального тетраэдра.

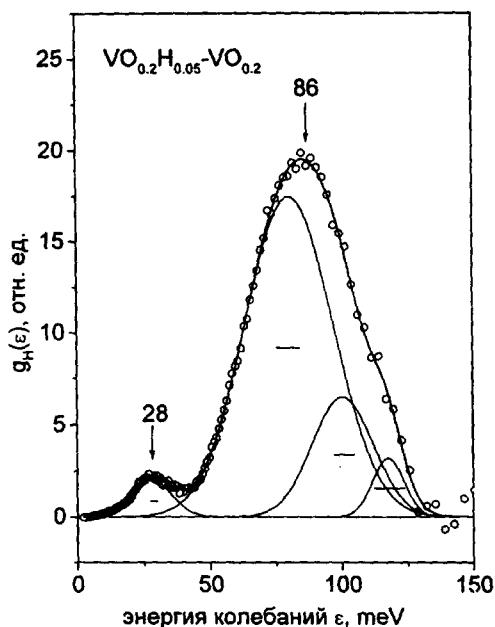
PACS: 61.72.-y, 78.70.Nx

С точки зрения динамики водорода в переходных металлах система V-H занимает особое место. Водород в ванадии может менять позицию локализации в решетке в зависимости от температуры или концентрации [1–3], приложенного внешнего давления [4] или наличия примесей внедрения [5]. Вместе с тем, в некоторых случаях имеется несоответствие в результатах, получаемых разными методами исследования. Например, по данным, полученным методом каналирования быстрых ионов [5], присутствие кислорода в решетке ванадия приводит к переходу атомов водорода из тетраэдрических позиций (ТП) в октаэдрические (ОП). В то же время, исследования, проведенные нами методом неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН) на образцах $\text{VO}_{0.02}\text{H}_{0.02}$ при комнатной температуре показали, что основная масса атомов водорода локализована, как и в $\text{VH}_{0.02}$, в ТП [6].

Целью настоящей работы было проследить методом НРН за влиянием кислорода при его большей концентрации, когда образуется упорядоченная по кислороду структура β' -фазы V-O, на динамику и позицию локализации атомов водорода в решетке матрицы. Для этого были приготовлены образцы сплавов $\text{VO}_{0.2}$ и $\text{VO}_{0.2}\text{H}_{0.05}$ и проведены измерения спектров НРН на спектрометре ДИН2-ПИ [7].

Образец $\text{VO}_{0.2}$ приготовлен путем переплавки соответствующих количеств чистого ванадия и V_2O_5 . Сплав данного состава имеет структуру упорядоченной по кислороду тетрагональной объемноцентрированной β' -фазы (см. [8]). В дальнейшем образец был разделен на две части, одна из которых насыщалась водородом из газовой фазы до соотношения $\text{H}/\text{V} = 0.05$. Измерения проводились на образцах с водородом и без водорода при комнатной температуре и энергии падающих на образец нейтронов $E_0 = 8$ мэВ. Регистрировались процессы с уничтожением фононов в диапазоне углов рассеяния $70^\circ \div 135^\circ$. Парциальный спектр частот колебаний атомов водорода в области $3 \div 140$ мэВ получался в некогерентном приближении из разности спектров НРН $\text{VO}_{0.2}\text{H}_{0.05}$ и $\text{VO}_{0.2}$. Результат показан на рисунке.

Так как атомы внедрения взаимодействуют главным образом с атомами металла ближайшего окружения, то структура локальных колебаний (ЛК) должна быть непосредственным образом связана с симметрией междоузельной позиции, занимаемой внедренным атомом. Как видно из рисунка, спектр состоит из основной особенности $\varepsilon = 86$ мэВ и небольшой особенности $\varepsilon_1 = 28$ мэВ. Последняя связана с зонными модами атомов водорода в решетке $\text{VO}_{0.2}$. Тонкими линиями на рисунке показаны пики,



Спектр колебаний атомов водорода в β' -фазе внедрения $\text{VO}_{0.2}\text{H}_{0.05}$. Пики, показанные на рисунке тонкими линиями, выделены из спектра в результате подгонки гауссовских кривых под экспериментальные данные. Жирной сплошной линией показан суммарный результат описания. Положение указанных стрелками особенностей дано в мэВ. Горизонтальными штрихами показана полуширина функции разрешения спектрометра

выделенные из спектра как результат наилучшей подгонки гауссовских кривых под экспериментальные данные.

Особенность $\epsilon_4 \approx 120$ мэВ связана, вероятно, с занятием некоторой долей атомов водорода тех ТП, которые в наименьшей степени искажены присутствием в решетке атомов кислорода. Действительно, энергия низкочастотной моды колебательного спектра водорода в ТП α -фазы VH_x порядка 120 мэВ [1, 2]. Основная же масса атомов водорода (около 75%) в решетке $\text{VO}_{0.2}$ занимает позиции с иной симметрией. Оценка относительной интенсивности особенности $\epsilon = 86$ мэВ в спектре НРН сплава $\text{VO}_{0.2}\text{H}_{0.05}$ указывает на то, что данный пик отвечает, по-видимому, трехкратному (или слабо расщепленному на $\epsilon_2 \approx 80$ мэВ и $\epsilon_3 \approx 100$ мэВ, см. рисунок) колебательному уровню атомов водорода.

Такая структура характерна для спектра колебаний легких примесей внедрения в ГЦК или идеальной ГПУ решетке атомов матрицы, в которых T_d - и O_h -позиции имеют точечную симметрию T_d и O_h , соответственно, а столь низкая энергия колебаний Н-атомов обычно интерпретируется как свидетельство его октаэдрической координации [9, 10]. Однако энергия низкочастотной моды колебательного спектра водорода в ОП решетки β -фазы V-H составляет 56 мэВ [1, 3], что на 30 мэВ ниже, чем энергия наблюдаемой особенности. Поэтому колебательную моду $\epsilon = 86$ мэВ нельзя связать с водородом, локализованным в ОП.

Для объяснения полученных результатов требуется более подробное рассмотрение структуры β' -фазы внедрения системы V-O, представляющей собой упорядоченную по кислороду объемноцентрированную тетрагональную (ОЦТ) сверхструктуру $4\text{V}_{16}\text{O}_3$ ($c/a = 1.1$), подрешетка атомов металла которой состоит из $4 \times 4 \times 2$ ОЦТ ячеек (пространственная группа $I4/mmm$). Данная фаза внедрения была подробно исследована в [8]. Характер регулярных смещений атомов ванадия в $16(m)$ позициях

в сверхструктуре $4V_{16}O_3$, вызванных упорядоченным расположением атомов кислорода, таков, что в ней не образуется свободных для водорода октаэдрических междуузлий с O_h -симметрией (или слабым тетрагональным искажением). В то же время, в силу смещений атомов ванадия по оси z на $\delta \approx 0.54 \text{ \AA}$, некоторые тетраэдрические пустоты в данной решетке, а именно позиции $16(n)$ (см. [11]) с $x = 1/8$ и $z = 1/8 + \delta/2$ имеют заметно больший размер по сравнению с ТП чистого ванадия и симметрию почти идеального тетраэдра. В случае их занятия легким атомом внедрения спектр ЛК должен быть либо вырожден, либо слабо расщеплен. Таким образом, приходим к выводу, что при переходе от α - к β -фазе V-O характер локальных смещений атомов ванадия меняется. Упорядочение кислорода в β' -фазе приводит к регулярным смещениям определенной части атомов ванадия. При этом вблизи атомов кислорода образуются междуузлия с локальной симметрией T_d , которые оказываются наиболее выгодными для атомов водорода. Данный вывод может иметь значение и для интерпретации результатов исследования колебательного спектра водорода в других тройных системах, например Ta-N-H и V-N-H, в которых энергия трехкратно вырожденных локализованных колебаний атомов водорода составляет $\epsilon \approx 110 \text{ мэВ}$ [12].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 95-02-04675-а, а также Российской государственной программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" по направлению "Нейтронные исследования вещества".

-
1. D.Klauder, V.Lottner, and H.Sheuer, Sol. St. Comm. **32**, 617 (1979).
 2. A.Magerl, J.J.Rush, and J.M.Rowe, Phys. Rev. B **33**, 2093 (1986).
 3. R.Hempelmann, D.Richter, and D.L.Price, Phys. Rev. Lett. **58**, 1016 (1987).
 4. E.Yagi, T.Kobayashi, Sh.Nakamura et al., Phys. Rev. B **33**, 5121 (1986).
 5. K.Ozawa, S.Yamaguchi, Y.Fujino et al., Nucl. Instr. Meth. **149**, 405 (1978).
 6. С.И.Морозов, В.В.Казарников, Н.Г.Примаков и др., в сб. Тез. докл. Нац. конф. по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для иссл. материалов, Дубна, 1997, ОИЯИ, Дубна (1997), с.341.
 7. В.А.Парфенов, П.С.Клемышев, И.Г.Морозов, А.Ф.Павлов, Neutr. Inelast. Scatt. **1**, IAEA, Vienna, 1978, p.81.
 8. K.Hiraga and M.Hirabayashi, J.Phys. Soc. Jap. **34**, 965 (1973).
 9. С.И.Морозов, В.В.Сумин, А.В.Белушкин, И.Натканец, ФТТ **27**, 2751 (1985).
 10. С.А.Данилкин, В.В.Сумин, В.П.Минаев, ФТТ **28**, 2843 (1986).
 11. *International Tables for X-Ray Crystallography*, vol. 1, Eds. N.F.M.Henry and K.Lonsdale, Kynoch Press, Birmingham, England, 1952.
 12. S.I.Morozov, Physica B **234-236**, 32 (1997).