

- [1] Axe J. D., Iizumi M., Shirane G. *Incommensurate Phases in Dielectrics*. 2. Materials / R. Blinc, A. P. Levanyuk. Amsterdam, North-Holland, 1986. P. 1—48.
 [2] Cesi K. // *Ferroelectrics*. 1986. V. 66. N 1/2/3/4. P. 269—286.
 [3] Sawada S., Yamaguchi T., Suzuki H., Shimizu F. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1985. V. 54. N 8. P. 3136—3142.
 [4] Струков Б. А., Куруленко Е. П. // *Вестник МГУ*, сер. 3. 1986. Т. 29. № 1. С. 58—62.
 [5] Hamano K., Ikeda Y., Fujimoto T., Ema K., Hiratsu S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1980. V. 49. N 6. P. 2278—2286.

Институт кристаллографии
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
4 июня 1990 г.

© Физика твердого тела, том 32, № 11, 1990
Solid State Physics, vol 32, N 11, 1990

СЖИМАЕМОСТЬ ДЕЙТЕРИДОВ Ni И Pd

И. Н. Гончаренко, С. П. Беседин, В. П. Глазков, В. А. Соменков

Анализ экспериментальных данных по координации водорода в *d*-металлах [1], объемных эффектов, возникающих при внедрении водорода в ниобий, палладий и сплавы на их основе [2], и результатов исследования фазовых диаграмм Pd—H и Nb—H [3] дает основание утверждать [4], что водород в металле может быть описан как решеточный газ ван-дер-ваальсовского типа, причем несжимаемый объем $4v_0$ в уравнении Ван-дер-Ваальса составляет примерно 2.9 \AA^3 , что соответствует радиусу атомов водорода, близкому к боровскому. Для объяснения поведения гидридов других *d*-металлов [4, 5] была предложена модель решеточного газа, помещенного в электронный газ металла, с помощью которой удалось сделать выводы относительно сжимаемости гидридов металлов, в частности объяснить экспериментальные кривые сжатия гидридов V, Nb и Zr [4]. Представляет интерес выяснить, в какой мере эти теоретические положения имеют универсальный характер. Этому способствовало бы экспериментальное определение изменений объема различных металлических гидридов при приложении внешнего давления.

В настоящей работе проведено нейтронографическое измерение кривых сжатия дейтеридов металлов VIII-B группы никеля и палладия при давлениях до 7.5 ГПа. Особенностью эксперимента являлось то, что внедрение дейтерия в металл проводилось непосредственно в камере высокого давления с алмазными наковальнями, которая затем использовалась для нейтрон-дифракционных исследований.

Металл помещался в рабочий объем камеры (0.25 мм^3), после чего последний заполнялся газообразным дейтерием при давлении 0.25 ГПа. Отношение объемов металла и газа (при данном давлении) подбиралось таким, чтобы обеспечить некоторый избыток дейтерия по отношению

Модули сжатия при линейной интерполяции B'
и интерполяции уравнением Мурнагана—Берча
с $B'_0 = 4.0 (B_0)$

	NiD _x	Ni	PdD	Pd
B , ГПа	194 ± 20	201 ± 20	212 ± 20	—
B_0 , ГПа	172 ± 20	181 ± 20	189 ± 20	212 [11]

предполагаемому стехиометрическому составу MeD. Давление определялось по рубиновому датчику. Процесс насыщения контролировался непосредственно по нейтрон-дифракционной картине.

Нейтроннографические исследования проводились на многодетекторном дифрактометре «ДИСК» [6], установленном на реакторе ИР-8. Мощность реактора в рабочем режиме 4–6 МВт. Все эксперименты проводились при комнатной температуре. Длина волны нейтронов 1.5–1.8 Å. Данные эксперимента приведены на рис. 1, 2.

На нейтронограммах Ni, полученных в атмосфере дейтерия при давлении 0.8 ГПа, видны только линии чистого Ni. В диапазоне 1.2–2.2 ГПа

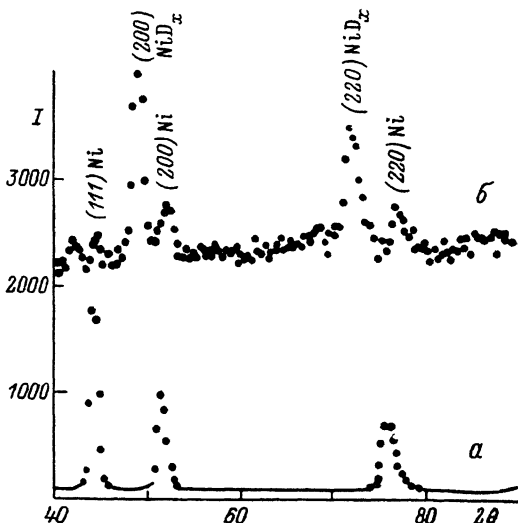


Рис. 1. Нейтронограммы чистого Ni при атмосферном давлении (а) и NiD_x при давлении дейтерия 7.5 ГПа (б).

наблюдались изменения дифракционной картины, соответствующие образованию дейтерида NiD_x ($x=0.7\div 1.0$). Интенсивность пиков соответствовала октаэдрическому расположению атомов дейтерия, установленному ранее для образцов, полученных закалкой [7]. Состав контролировался как по интенсивности дифракционных пиков, так и по периоду

решетки, экстраполированному к нулевому давлению. При исходном количестве дейтерия, меньшем, чем необходимо для получения стехиометрического дейтерида, наблюдалось одновременное сосуществование фаз Ni и NiD_x. При количестве дейтерия, соответствующем составу NiD,

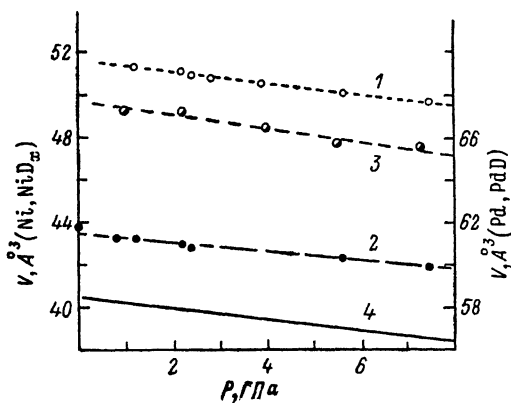


Рис. 2. Зависимость объема элементарной ячейки от давления для NiD_x (1), Ni (2), PdD (3) и Pd (4) [11].

наблюдалась практически только фаза NiD_x. Дальнейшее повышение давления до 7.5 ГПа не приводило к изменению интенсивности линий. Структура оставалась стабильной во всем диапазоне давлений. Снятие давления приводило к распаду дейтерида и восстановлению исходной дифракционной картины Ni.

При исследовании дейтерида Pd (в качестве исходного использовали дейтерид равновесного состава PdD_{0.6}) в диапазоне 0–1.2 ГПа наблюдалось увеличение параметра элементарной ячейки, соответствующее росту содержания дейтерия до $x \sim 1.0$. Атомы дейтерия занимали октаэдрические междуузлия. До 7.5 ГПа изменений структуры не обнаружено. При снятии давления состав возвращался к исходному. Данные по процессу образования дейтеридов соответствуют результатам [8, 9], согласно которым для гидридов Ni и Pd при давлении водорода (дейтерия) более 2 ГПа существенного изменения состава не происходит.

При определении уравнения состояния используются периоды решетки, измеренные при давлениях больше 2 ГПа, когда процесс синтеза практически завершен. Объемный модуль определялся по линейной интерполяции и интерполяции по уравнению Мурнагана—Берча с $B'_0=4.0$ (см. таблицу). Для получения информации об изменении дополнительного объема, вносимого дейтерием в металлическую матрицу, необходимы данные по сжимаемости чистых металлов. В случае NiD_x присутствие в экспериментах с недостатком дейтерия чистого Ni позволило провести непосредственное сравнение сжимаемости Ni и NiD_x . Данные по сжимаемости Ni в пределах ошибок эксперимента согласуются с уравнением состояния, определенным Бриджменом до 3.0 ГПа [10]. Для Pd использовано уравнение состояния из [11]. Как для Ni, так и Pd сжимаемость дейтерида близка к сжимаемости металла (см. таблицу), а дополнительный объем, занимаемый дейтерием, слабо уменьшается с давлением. Подобное поведение отличается от наблюдавшегося для ZrD_2 [12], где дополнительный объем растет с давлением, и близко к наблюдавшемуся для гидридов V и Nb, где разница объемов гидридов и чистых металлов оставалась постоянной или несколько уменьшалась [13].

Полученные результаты показывают, что представления о водороде в металле как о решеточном газе с несжимаемым объемом справедливы для гидридов переходных металлов V и VIII групп, в которых из-за высокой плотности состояний на поверхности Ферми, согласно [4, 5], электронные поправки к объему должны быть невелики.

Список литературы

- [1] Somenkov V. A., Shilstein S. Sh. // *Zs. Phys. Chem.* 1979. Bd 117. S. 125—144.
- [2] Пайсл Г. // *Водород в металлах.* М.: Мир, 1981. Т. 1. С. 69—93; Alefeld G. // *Zs. Phys. Chem.* 1972. Bd 76. S. 746—755.
- [3] Ribaupierre J., Manchester F. D. // *J. Phys. C.* 1974. V. 7. N 11. P. 2126—2139.
- [4] Соменков В. А., Иродова А. В., Шильштейн С. Ш. // *ФММ.* 1988. Т. 65. № 1. С. 132—136.
- [5] Griessen R., Driessen A. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. N 2. P. 4372—4378.
- [6] Наумов И. В., Глазков В. А., Иродова А. В., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Головин А. Е. // *Препринт ИАЭ-4204.* 1985. 25 с.
- [7] Жебелев В. П., Соменков В. А., Поятовский Е. Г., Шильштейн С. Ш., Белаш И. Г. // *Изв. АН СССР, неорг. матер.* 1978. Т. 14. № 9. С. 1620—1623.
- [8] Барановский Б. // *Водород в металлах.* М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 201—211.
- [9] Антонов Е. Г., Белаш И. Г., Поятовский Е. Г. // *ДАН СССР,* 1977. Т. 233. С. 1114—1118.
- [10] Bridgman P. W. // *Proc. Amer. Acad. Arts a. Sci.* 1949. V. 77. P. 187—199.
- [11] Mao H. K., Bell P. M., Shaner J. W., Steinberg D. J. // *J. Appl. Phys.* 1978. V. 49. N 5. P. 3276—3283.
- [12] Glazkov V. P., Irodova A. V., Somenkov V. A., Shilstein S. Sh., Besedin S. P. // *J. Less-Comm. Met.* 1987. V. 129. N 1. P. 165—170.
- [13] Fukizava A., Fukai Y. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1983. V. 52. N 6. P. 2102—2107.

Институт атомной энергии
им. И. В. Курчатова
Москва
Институт кристаллографии
АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
8 июня 1990 г.