

- [1] Классен И. Ф., Погорелов В. Е., Саливон Г. И. // Вестник Киевского ун-та. 1979. В. 20. С. 9—12.
- [2] Буян Г. П., Классен И. Ф., Погорелов В. Е. // УФЖ. 1983. Т. 28. № 2. С. 263—268.
- [3] Jain P. C., Kaffle S. R. S. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1985. V. 129. P. 199—207.
- [4] Kirov N., Fontana M. P., Cavatorta F. // J. Mol. Struct. 1980. V. 59. P. 147—160.
- [5] Arendt P., Koswig H. D., Reich P., Pilz W. // Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1981. V. 75. P. 295—301.
- [6] Кимтис Л. Л., Мисюнас Г. А., Шаблинскас В. И., Алекса В. П. // ЦТЭ. 1986. № 5. С. 243—244.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
2 июля 1990 г.
В окончательной редакции
20 декабря 1990 г.

© Физика твердого тела, том 33, № 6, 1991
Solid State Physics, vol. 33, N 6, 1991

ТОНКАЯ СТРУКТУРА СПЕКТРА ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ В СПЛАВЕ $ZrO_{0.41}H_{0.005}$

С. И. Морозов

Как известно, сплавы циркония с кислородом образуют ряд упорядоченных по кислороду субструктур ZrO_x в области $0.12 \leq x \leq 0.41$ [1]. При $x \approx 0.41$ особенности упорядочения кислорода таковы, что он занимает в основном каждый второй слой октаэдрических позиций (ОП) в ГПУ решетке металла [2] и решетка сплава $ZrO_{0.41}$ представляет собой, таким образом, «двухэтажную» структуру типа Me_2X [3]. В этом случае имеются два типа тетраэдрических позиций (ТП) — в заполненном кислородом «этаже» и в «этаже», в котором вероятность занятия ОП кислородом близка к нулю.

Исследования, проведенные в [2, 4] на сплавах $Zr-O-H$ методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) и нейтронографии, показали, что водород локализуется в ТП металлической решетки. Однако, по данным [2], водород располагается главным образом в ТП тех «этажей», ОП которых с наибольшей вероятностью заполнены кислородом, в то время как, по данным [4], водород равномерно распределен по ТП обоих типов. Наблюдаемые в этих работах пики локальных колебаний (ЛК) водорода с энергией $\epsilon \approx 140$ мэВ имеют большую собственную ширину на половине высоты ~ 30 мэВ. При этом ширина остается значительной и при $T = 80$ К после учета вклада многофононных (МФ) процессов [4].

Возможными причинами большой ширины локального уровня водорода в исследованных в [2, 4] сплавах могут быть взаимодействие Н—Н, расщепление пика из-за несимметричности ТП в силу неидеальности отношения c/a , а также влияние взаимодействия О—Н.

В настоящей работе приводятся результаты измерений колебательных состояний атомов внедрения сплава $ZrO_{0.41}H_{0.005}$ с малой концентрацией водорода, что исключает уширение пика ЛК водорода вследствие взаимодействия Н—Н. Спектр НРН на примесных колебаниях водорода и кислорода в этом сплаве приведен на рис. 1. Измерения проводились на спектрометре ДИН-1М, установленном на реакторе ИБР-30 [5].

Спектр состоит из трех особенностей. Примесный уровень $\epsilon_1 = 52$ мэВ связан с колебаниями атомов кислорода в матрице циркония. Рассеянию на атомах водорода отвечают две небольшие особенности $\epsilon_2 = 77$ и $\epsilon_3 =$

139 мэВ. Высокоэнергетичный пик определяется рассеянием на атомах водорода, занимающих ТП. Разрешение установки в этой области передаточной энергии в данном эксперименте составило $\Delta E_R \approx 17$ мэВ. Причины возникновения особенности ϵ_2 обсудим ниже. Здесь же рассмотрим возможные вклады в ширину полосы ϵ_3 .

Несмотря на малую концентрацию Н, наблюдаемая ширина особенности ϵ_3 (на половине высоты) составляет $\Delta E_3 \approx 30$ мэВ. Расщепление из-за несимметричности ТП, по-видимому, не может являться основной причиной большой ширины пика ϵ_3 . Оценка уширения ЛК за счет неидеальности отношения c/a в ГПУ подрешетке металлических атомов в сплаве $Zr_{0.41}H_{0.005}$ ($a=3.244 \text{ \AA}$, $c=5.202 \text{ \AA}$, $c/a=1.604$) составляет $\Delta \epsilon_3/\epsilon_3 \approx 3 \div 5 \%$.

Другая причина большой наблюдаемой ширины может быть связана с тем, что водород занимает как ТП заполненных кислородом «этажей», так и почти «пустые этажи» тригональной структуры $ZrO_{0.41}$ (простран-

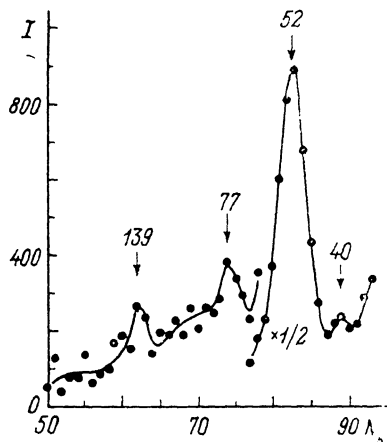


Рис. 1. Высокочастотная часть спектра НРН сплава $ZrO_{0.41}H_{0.005}$, отвечающая спектру колебаний атомов внедрения.

ϵ — переданная энергия, N_k — номер временного канала. Положения особенностей указаны в мэВ. I — счет в канал после вычета фона.

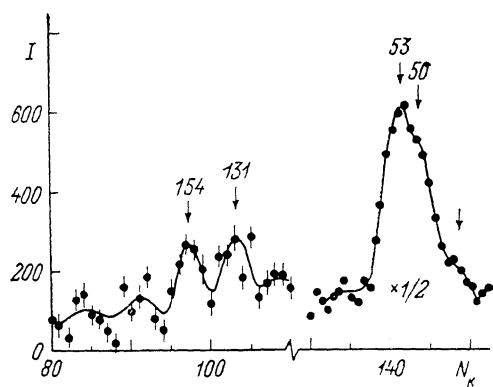


Рис. 2. Детальная структура примесных полос кислорода ($\epsilon_1=52$ мэВ) и водорода ($\epsilon_3 \approx 139$ мэВ) в сплаве $ZrO_{0.41}H_{0.005}$.

Обозначения те же, что и на рис. 1.

ственная группа $P312$), расстояние $Me-N$ в которых различно ($R_1=1.978$, $R_2=1.971 \text{ \AA}$ в первом и втором случаях соответственно). Однако и флуктуация расстояний $Me-N$ не может полностью объяснить наблюдаемую ширину пика ϵ_3 . По оценкам, выполненным для $Zr-O-N$ аналогично [6, 7], $\Delta \epsilon_3/\epsilon_3 \approx 5 \%$.

По-видимому, основной причиной значительной ширины ЛК является взаимодействие $O-N$. Хотя энергия колебаний водорода определяется главным образом взаимодействием $Me-N$, в заполненном кислородом «этаже» структуры $ZrO_{0.41}$ кислород и водород находятся на расстоянии 1.983 \AA . Это предполагает существенное взаимодействие $O-N$, которое может приводить к расщеплению наблюдаемого уровня ЛК.

С целью наблюдения расщепления локальной моды были проведены дополнительные измерения при иных экспериментальных условиях, что позволило получить разрешение $\Delta E_R \approx 9$ мэВ в области $\epsilon=140$ мэВ и $\Delta E_R=3$ мэВ в области $\epsilon \approx 50$ мэВ. Результат приведен на рис. 2. В спектре колебаний водорода наблюдается локальная мода, расщепленная на два пика с энергией $\epsilon'_3=131$ и $\epsilon''_3=154$ мэВ. Собственные ширины пиков после учета разрешения составляют $\Delta \epsilon \approx 11$ мэВ. Таким образом, действительно большая ширина пика ϵ_3 (рис. 1) определяется наличием тонкой структуры локального уровня. На наш взгляд, это расщепление связано с взаимодействием $O-N$. Из геометрических соображений следует, что водород взаимодействует с тремя атомами кислорода, расположенными в одной

плоскости. Четыре взаимодействующих атома образуют правильную треугольную пирамиду с атомом водорода в вершине и тремя атомами кислорода в основании. Это приводит к смещению Н из центра тетраэдрической позиции, образуемой атомами металла, вдоль оси c и расщеплению уровня на две моды — дважды вырожденную моду колебаний, поляризованную в базисной плоскости и поляризованную вдоль оси c .

На рис. 2 видно, что мода $\varepsilon_1 = 52$ мэВ также имеет сложную структуру. Причины образования такой структуры могут быть те же, что и для ε_3 . Однако в данном случае определяющим является, по-видимому, различие в расстоянии Ме—О для различных типов ОП и/или несимметричность ОП. Взаимодействие О—Н несомненно должно приводить и к расщеплению пика ЛК атомов кислорода. В такое взаимодействие вовлечена только малая часть кислорода (~ 1.5 ат. %), и основной вклад в сечение дают атомы, не взаимодействующие с водородом.

Возникновение особенности $\varepsilon_2 \approx 77$ мэВ, как и особенности ε_3 , связано с рассеянием нейтронов на водороде и свидетельствует о локализации части водорода в ОП. По-видимому, в данном случае реализуется ситуация, аналогичная той, что имеет место для сплавов Ti—O—H [8], когда анизотропные локальные искажения, возникающие в результате занятия кислородом каждого второго слоя ОП в ГПУ структуре металла, приводят к деформационному взаимодействию О—Н и локализации водорода в ОП тех «этажей», что уже частично заняты кислородом.

Таким образом, проведение эксперимента по НРН на сплавах $ZrO_{0.41}H_{0.005}$ показали, что водород локализуется как в ТП ($\varepsilon_3 \approx 139$ мэВ), так и в ОП ($\varepsilon_2 \approx 77$ мэВ) ГПУ решетки металла. При этом водород, локализованный в ТП, занимает, по-видимому, главным образом ближайшие к кислороду позиции, что приводит к наблюдаемому экспериментально расщеплению ЛК водорода ($\varepsilon'_3 = 131$ и $\varepsilon''_3 = 154$ мэВ). В эксперименте также наблюдается сложная структура ЛК кислорода, что, вероятно, связано с несимметричностью ОП и/или занятием кислородом различных по размеру ОП тригональной структуры P312.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Hirabayashi M., Yamaguchi S., Asano H., Hiraga K. // *Reine und Angew. Metallkunde Einzeldrstell.* 1974. V. 24. P. 266—302.
- [2] Mukawa S., Kajitani T., Hirabayashi M. // *J. Less-Comm. Met.* 1984. V. 103. N 1. P. 19—26.
- [3] Быков В. Н., Головкин В. Г., Калинин В. П., Левдик В. А., Шербак В. И. // *Кристаллография.* 1969. Т. 14. В. 5. С. 913—915.
- [4] Крзчун К. Н., Морозов С. И., Натканец И., Сумин В. В. // *ФТТ.* 1988. Т. 30. № 9. С. 2585—2593.
- [5] Клемышев П. С. и др. // *ВАНТ. Серия «Техника физ. эксперим.»* 1987. В. 3 (34). С. 79—84.
- [6] Tonsk D. L. // *Phys. Rev. B.* 1984. V. 30. N 8. P. 4329—4337.
- [7] Морозов С. И., Сумин В. В. // *Препринт ФЭИ-1859.* Обнинск, 1987.
- [8] Белушкин А. В., Морозов С. И., Натканец И., Сумин В. В. // *Сообщения ОИЯИ P14-86-41.* Дубна, 1986.

Физико-энергетический институт
Обнинск

Поступило в Редакцию
2 января 1991 г.