

УДК 539.2

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛИЗАЦИИ И ДИНАМИКИ ВОДОРОДА В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Zr—O МЕТОДОМ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

К. Н. Кречун, С. И. Морозов, И. Натканец, В. В. Сумин

Динамика внедренных атомов водорода и кислорода в цирконии исследовалась при температуре 293 и 80 К и различных концентрациях примесных атомов. Полученные результаты сравниваются с данными по динамике сплавов Ti—O—H. Показано, что в системе Zr—O—H при содержании кислорода ~ 20 ат. % полностью подавляется выпадение гидридной фазы при соотношении O/H ≥ 2 по крайней мере до температуры жидкого азота. В отличие от системы Ti—O—H водород в циркониевых сплавах занимает тетраэдрические междоузлия. Энергия колебания водорода в α -фазе (сплав $ZrO_{0.25}H_{0.09}$), $\hbar\omega \approx 141$ мэВ близка к энергии колебаний водорода в δ -фазе гидрида циркония ($\hbar\omega \approx 138$ мэВ), измерявшегося в аналогичных условиях. В образце с малым содержанием кислорода $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ энергия колебаний водорода практически совпадает с положением максимума оптической полосы гидрида циркония. Предполагается, что, как и в системе Ti—O—H при малом содержании кислорода, в Zr—O—H не происходит полного подавления выпадения гидрида. Приводятся данные по структурному анализу сплавов $ZrO_{0.37}$ и $ZrO_{0.37}D_{0.1}$.

Исследование систем металл—примесь внедрения и, в частности, систем Me—X—H, где X — примесь внедрения, методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) представляет большой интерес в связи с возможностью получения информации о потенциале взаимодействия между матрицей и атомами внедрения, а также о потенциале взаимодействия примесь—примесь.

В ряде случаев метод НРН оказывается чрезвычайно чувствительным к наличию в образце гидридной фазы или занятию водородом альтернативных междоузельных позиций. Это позволяет определить пределы растворимости H в α -фазе, исследовать вопросы взаимного влияния примесей, наблюдать подавление выпадения гидрида в присутствии других примесей, изучать эффект захвата водорода примесными атомами.

Так, в [1] исследовался захват водорода в ниобии на примесных ловушках кислорода, азота и ванадия. Было показано, что водород в захваченном состоянии находится, как и в α -фазе, в тетраэдрических позициях ($t-p$) в относительно неискаженном окружении атомов Nb. В [2] захват водорода примесями O и N в Nb, V и Ta объясняется упругим взаимодействием X—H, где X — примесь внедрения.

В нашей работе [3] отмечалось, что частота колебаний водорода в α' -твердом растворе $Zr_{0.74}O_{0.26}$ близка к частоте оптических колебаний гидрида циркония. Однако малое содержание водорода не позволило точно определить характеристики локального колебания (ЛК). В [4] в сплаве $ZrO_{0.4}H_{0.1}$ также наблюдалась энергия колебаний водорода, близкая к энергии оптического пика ZrH_2 . Для данного состава Zr—O отмечено, кроме того, перераспределение кислорода по междоузельным позициям при дегидрировании.

Исследования сплавов Ti—O—H при различных температурах и концентрациях примесей [5–7] показали, что при содержании кислорода

≥ 12 ат. % водород локализуется в октаэдрах (*o-p*) решетки титана. В недавней работе [8] в системе VO_xH_y методом НРН также наблюдался водород, локализованный в *o-p*. Возможно, что причиной локализации Н в *o-p* в данной системе является деформационное взаимодействие О—Н. При этом надо отметить, что искажения вокруг примеси внедрения в ОЦК решетках много больше, чем в плотноупакованных структурах, в частности в Zr и Ti [9].

Таким образом, на ряде систем было показано, что взаимодействие Х—Н может приводить к подавлению выпадения гидридных фаз. При этом водород в некоторых случаях переходит из *t-p* в *o-p*.

Интересно отметить, что в [10] сообщается о синтезе сверхпроводящей фазы гидрида титана, полученной под давлением. Нейтронографические и спектроскопические исследования [11] показали, что водород в данной фазе находится в *o-p*. По-видимому, сверхпроводимость систем Ti—H и Zr—H, полученных методом низкотемпературной имплантации водорода [12], также связана с состоянием, в котором водород находится в *o-p*. Можно предположить, что системы Me—X—H также будут обладать температурой сверхпроводящего перехода, более высокой, чем у исходного металла, если водород локализуется в *o-p*. Поэтому было бы интересно исследовать сплавы (Ti, Zr)—(O, N)—(H, D) с точки зрения изучения сверхпроводящих свойств данных систем.

В связи со сказанным выше нам представлялось интересным исследовать систему Zr—O—H, во многом подобную системе Ti—O—H, однако с меньшей величиной локальных искажений вокруг примесного атома [13], при различных температурах и концентрациях внедренных атомов с целью определения особенностей структуры сплавов и динамики примесных атомов в этой системе. Для сравнительного анализа были выполнены также измерения гидрида циркония, общее количество водорода в котором соответствует составу $\text{ZrH}_{1.2}$. Фазовый анализ нейтронограмм, проведенный в [14], показал, что данный образец представляет собой δ -гидрид с небольшой примесью γ -фазы.

1. Постановка эксперимента и обработка результатов

1. Сплавы циркония с кислородом были получены многократной переплавкой соответствующих количеств иодидного циркония с двуокисью циркония в аргонодуговой печи. После плавки слитки подвергались гомогенизирующему отжигу при $T=900^\circ\text{C}$ в вакууме в течение недели, после чего медленно охлаждались до комнатной температуры. Насыщение образцов водородом проводилось из газовой фазы в вакуумной установке с калиброванными объемами. Для спектрометрических исследований были приготовлены образцы составов $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$ и $\text{ZrO}_{0.03}\text{H}_{0.01}$. Нейтронографический и рентгенографический анализы не обнаружили наличия в образцах гидридной фазы с точностью до $\sim 1\%$. В сплаве $\text{ZrO}_{0.03}\text{H}_{0.01}$ кислород статистически распределен по октаэдрическим междоузлиям ГПУ решетки металла. Сплав же $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$ представляет собой упорядоченную по кислороду α' -фазу [15]. Структурные исследования распределения примесей внедрения в образце проводились на образцах $\text{ZrO}_{0.37}$ и $\text{ZrO}_{0.37}\text{H}_{0.1}$.

Измерения спектров НРН водородосодержащих образцов выполнялись при температурах 293 и 80 К на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М [16], установленном на реакторе ИБР-2. Разрешение спектрометра составляет 4 и 15 мэВ для передач энергии ~ 52 и 140 мэВ соответственно.

Полученные из слитков порошкообразные образцы засыпались в тонкостенный алюминиевый контейнер и устанавливались в криостат. Пропускание образцов составляло $\geq 85\%$. В этом случае многократным рассеянием можно пренебречь [17].

2. Экспериментальные спектры НРН на первом этапе обрабатывались до уровня дваждыдифференциальных сечений (ДДС). С этой целью после вычитания фона быстрых нейтронов и поправок на падающий спектр нейтронов в спектр НРН вводились поправки на ослабление потока нейтронов в образце в присутствии криостата с контейнером за счет поглощения и однократного рассеяния. Аналогичная процедура выполнялась для измерений криостата с контейнером без образца, после чего рассеяние на криостате с контейнером вычиталось из общего сечения рассеяния образец + криостат + контейнер.

Полученные экспериментальные ДДС содержат вклад многофононных процессов (МФР). Их учет (вплоть до процесса 5-го порядка) осуществлялся для каждого компонента сплава с помощью процедуры, аналогичной описанной в [18]. После поправок на МФР однофононные ДДС обрабатывались до уровня $\Theta(\epsilon)$ -обобщенного спектра частот (ОСЧ) в некогерентном приближении

$$\Theta(\epsilon) = \frac{g(\epsilon/\hbar)}{3N} \sum_j e^{-2W_{j,j}} \frac{\sigma_j}{M_j} \overline{|e_j(\epsilon)|^2}. \quad (1)$$

Функция же $\Theta(\epsilon)$ связана с однофононными ДДС рассеяния при помощи соотношения

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} = \frac{k_f \hbar^2}{8\pi k_i \epsilon} \frac{\Theta(\epsilon)}{1 - \exp(-\epsilon/kT)}, \quad (2)$$

где j — индекс компоненты сплава; f_j — доля атомов j -й компоненты; $\overline{|e_j(\epsilon)|^2}$ — усредненные по распределению атомов по узлам решетки квадраты модулей векторов поляризации, связанных с колебаниями j -х атомов; k_i и k_f — волновые векторы нейтронов до и после рассеяния соответственно. Остальные обозначения общеприняты [19].

Извлеченные в результате обработки спектры частот кислорода и водорода в области локальных колебаний (ЛК) описывались гауссовскими кривыми методом наименьших квадратов.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 приведены высокочастотные части спектров НРН сплавов $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ (А) и $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ (Б), соответствующие рассеянию нейтронов на колебаниях атомов внедрения при температурах 293 (а) и 80 К (б). Из приведенных спектров вычтено рассеяние на чистом цирконии. Нижняя сплошная линия отвечает расчету МФР на атомах кислорода и водорода. Вклад МФР в области ЛК водорода в изучаемых сплавах $Zr-O-H$ составляет 20—25 % для $T=293$ К и 7—10 % для $T=80$ К.

Передача энергии для показанных времяпролетных спектров определяется по формуле

$$\epsilon \text{ (мэВ)} = 5.227 \cdot 10^6 (L/\tau)^2 / (N_k - 20.8)^2 - 4.8,$$

где L — длина первой пролетной базы $L=29.68$, τ — ширина канала, N_k — номер канала времяпролетного спектра.

1. Пики при передаче энергии $\epsilon=51.1 \pm 0.5$ мэВ ($T=293$ К) и $\epsilon=52.0 \pm 0.5$ мэВ ($T=80$ К) (рис. 1) соответствуют колебаниям атомов кислорода. Собственные ширины этих особенностей на половине высоты ΔE_c составляют 7.3 ± 0.6 и 8.0 ± 0.6 мэВ для измерений при 293 и 80 К соответственно. Погрешность в определении положения кислородной особенности примерно 0.1 мэВ без учета систематической ошибки. Как видно, максимум пика смещается с понижением температуры в область больших частот.

В спектре колебаний водородных атомов в сплаве $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ отчетливо наблюдаются возбуждения вплоть до третьей гармоники. С понижением температуры полоса колебаний H смещается (142.1 и 143.4 мэВ.

для 293 и 80 К соответственно). Здесь и далее положения максимумов и полуширины приведены без учета вклада многофононных процессов. Собственные ширины первой гармоники Н-колебания составляют: $\Delta E_c = 39$ мэВ ($T=293$ К) и $\Delta E_c = 34$ мэВ ($T=80$ К).

Дифракционные измерения дали следующие значения параметров ГПУ решетки сплава: $a_0 = 3.252$ Å, $c_0 = 5.207$ Å для $T=293$ К; $a_0 = 3.245$ Å, $c_0 = 5.192$ Å для $T=80$ К.

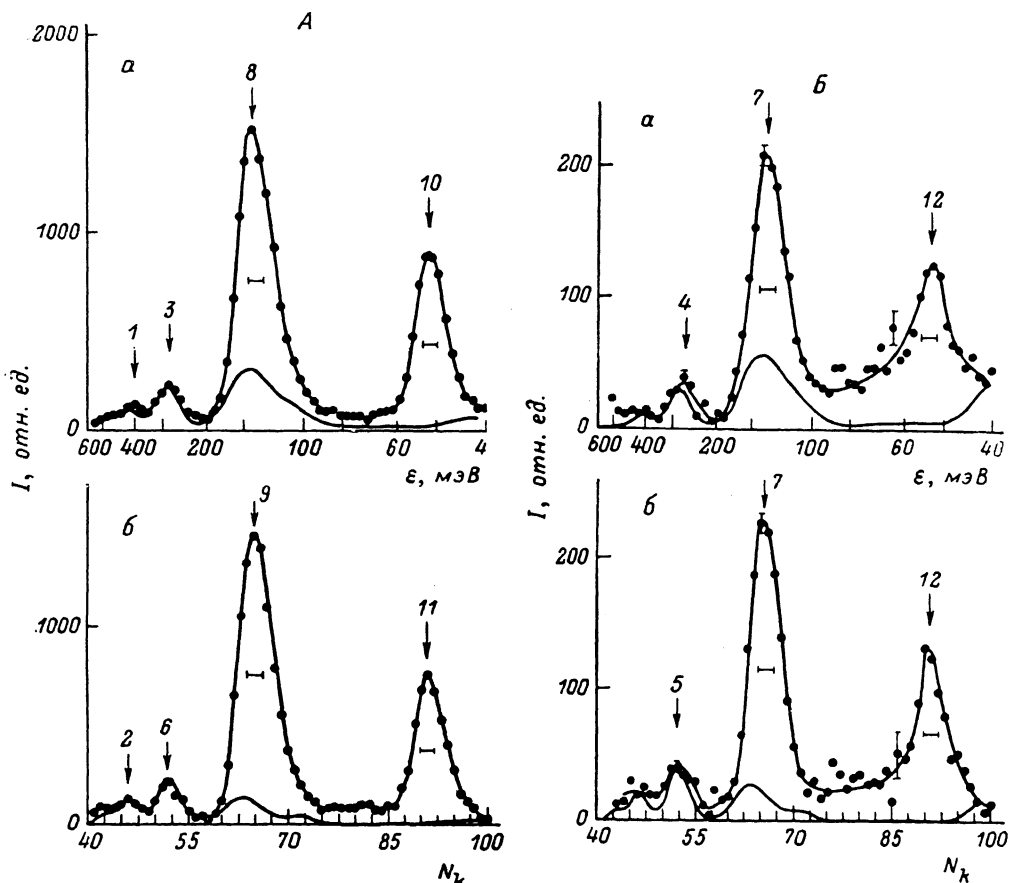


Рис. 1. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода сплавов $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ (А) и $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ (Б), полученные при $T=293$ (а) и 80 К (б) в диапазоне углов рассеяния $80-140^\circ$.

N_k — номер канала (ширина канала 128 мкс); $\ast = E_i - E_f$, где E_i , E_f — энергии нейтронов до и после рассеяния; $E_f = 4.8$ мэВ. Положения пиков (мэВ): 1 — 410, 2 — 440, 3 — 280, 4 — 282, 5 — 293, 6 — 290, 7 — 140, 8 — 142, 9 — 143, 10 — 51.1, 11 — 52.0, 12 — 52.6. Горизонтальными отрезками показана полуширина функции разрешения экспериментальной установки.

2. Спектр НРН сплава $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ в области ЛК (рис. 1, А) подобен спектру сплава $ZrO_{0.25}H_{0.09}$. Положение кислородной особенности $\epsilon = 52.6 \pm 0.3$ мэВ не меняется при понижении температуры. Остается постоянной и ширина пика на половине высоты ($\Delta E_c \approx 8.0 \pm 1.2$ мэВ). Увеличение энергии колебаний кислорода (по отношению к результату на сплаве $ZrO_{0.25}H_{0.09}$) коррелирует с уменьшением расстояния R_{Me-O} . Параметры ГПУ решетки сплава $ZrO_{0.03}H_{0.01}$: $a_0 = 3.235$ Å, $c_0 = 5.154$ Å ($T=293$ К) и $a_0 = 3.23$ Å, $c_0 = 5.144$ Å ($T=80$ К).

Наблюдаемая в эксперименте энергия колебаний водорода в сплаве $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ $\hbar\omega \approx 140$ мэВ практически не меняется с понижением температуры. Собственные ширины пиков $\Delta E_c = 36$ и $\Delta E_c = 30$ мэВ для 293 и 80 К соответственно. Очевидно, что, как и в $ZrO_{0.25}H_{0.09}$, водород здесь находится в позиции с тетраэдрической координацией. Однако удиви-

тельно, что при уменьшении параметров решетки частота колебаний водорода понизилась. Возможные причины такого поведения водорода будут обсуждаться ниже.

Из рис. 1, А, В видно, что положения второй и третьей гармоник колебаний водорода для обоих сплавов смещаются в область больших частот при понижении температуры. Причиной таких смещений может быть как уменьшение вклада акустических колебаний в многофононное рассеяние, так и эффекты ангармонизма. Рассмотрение этих вопросов требует специального анализа, который предполагается провести в дальнейшем.

Таблица 1
Энергии и ширины колебательных спектров водорода

Образец	T, К	R_{l-p} , Å	$\hbar\omega_1$, мэВ	ΔE_{c_1} , мэВ	$\hbar\omega_2$, мэВ	ΔE_{c_2} , мэВ
ZrO _{0.03} H _{0.01}	80	1.962	138.5 ± 2.0 (140.0 ± 0.4)	28 ± 4 (30.0 ± 0.9)	293 ± 7	51 ± 10
	293	1.965	137.7 ± 2.0 (140.0 ± 0.4)	28 ± 4 (36.0 ± 1.0)	282 ± 7	70 ± 14
ZrO _{0.25} H _{0.09}	80	1.974	141.9 ± 1.7 (143.4 ± 0.2)	32 ± 3 (30.0 ± 0.4)	290 ± 6	39 ± 6
	293	1.979	140.5 ± 1.7 (142.1 ± 0.2)	31 ± 3 (39.0 ± 0.4)	278 ± 6	49 ± 7
ZrH _{1.2}	293	2.069	138.3 ± 1.6 (140.8 ± 0.1)	26 ± 3 (32.0 ± 0.3)	279 ± 5	37 ± 6

Примечание. R_{l-p} — расстояние от центра тетраэдрической позиции до узла кристаллической решетки металла; $\hbar\omega_1$ и $\hbar\omega_2$ — положения 1 и 2 гармоник колебательного спектра водорода соответственно; $\Delta E_{c_{1,2}}$ — собственные ширины пиков на половине высоты. Разрешение учтено. В скобках приведены наблюдаемые в эксперименте значения без поправки на многофононное рассеяние. Указанные при этом погрешности не включают систематической ошибки.

В табл. 1 приведены параметры спектров колебаний водорода, наблюдаемые в эксперименте до и после введения поправок на многофононное рассеяние. Как видно из этой таблицы, учет МФР приводит к изменению в положении водородных особенностей на ~2 % и изменению в ширине на ~25 % (при $T=293$ К). Относительный же сдвиг частот при понижении температуры не изменяется.

После учета МФР ширины пиков остаются значительными по величине и практически не зависят от температуры образца.

3. Структурные нейтронографические исследования проводились для образцов ZrO_{0.37} и ZrO_{0.37}D_{0.1} при комнатной температуре. Структура данных сплавов (рис. 2) соответствует пространственной группе P312 с пара-

Таблица 2
Нейтронографические данные
по структуре сплавов ZrO_{0.37} и ZrO_{0.37}D_{0.1}

Образец	Атом	Позиция	Вероятность занятия позиции	x	y	z
Пр. гр. P312 ZrO _{0.37} $a=5.626$ Å $c=5.195$ Å $R=8.9$ %	Zr	6l	1	1/3	0	1/4
	O	1f (A)	0.72	2/3	1/3	1/2
		1d (C)	0.8	1/3	2/3	1/2
		1a (B')	0.69	0	0	0
Пр. гр. P312 ZrO _{0.37} D _{0.1} $a=5.63$ Å $c=5.221$ Å $R=6.8$ %	Zr	6l	1	1/3	0	1/4
		1f (A)	0.76	2/3	1/3	1/2
	O	1d (C)	0.7	1/3	2/3	1/2
		1a (B')	0.76	0	0	0
	D	6l	0.05	1/3	1/3	1/8
		6l	0.05	1/3	0	5/8

метрами: $a=5.626 \text{ \AA}$, $c=5.195 \text{ \AA}$ и $a=5.63 \text{ \AA}$, $c=5.221 \text{ \AA}$ для образца без дейтерия и с дейтерием соответственно ($a=a_0 \cdot \sqrt{3}$, $c=c_0$). Вероятности заполнения кислородом частных позиций $1f$, $1d$ и $1a$ близки к результатам, полученным в [13] (R -фактор составляет 8.9 %). Наилучший R -фактор при обработке нейтронограмм сплава $\text{ZrO}_{0.37}\text{D}_{0.1}$ был получен для распределения кислорода, сравнимого с распределением его в сплаве $\text{ZrO}_{0.37}$. Водород же статистически распределен по t - p ($R=6.3 \%$). Результаты структурных исследований приведены в табл. 2.

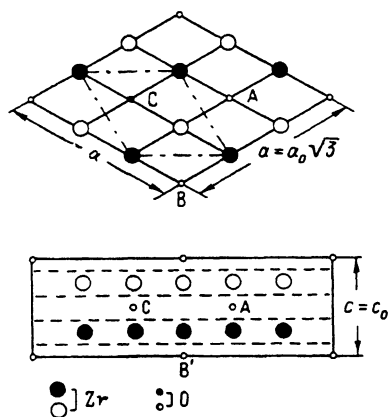


Рис. 2. Проекция структуры α' -фазы сплава $\text{ZrO}_{0.37}\text{D}_{0.1}$ на плоскости (110) и (001).

A, B, C — октаэдрические позиции, занятые кислородом. Штриховые линии показывают расположение слоев тетраэдрических позиций, занимаемых водородом. Вероятности заполнения междуузельных позиций и их координаты приведены в табл. 2. Прimitивная ячейка ГПУ решетки металла показана штрихпунктиром.

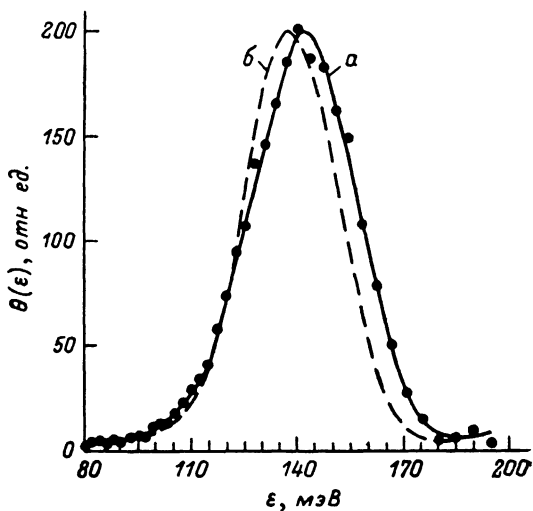


Рис. 3. Спектр частот атомов водорода в сплаве $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$ (а) и спектр оптических колебаний гидрида $\text{ZrH}_{1.2}$ (б).

a : точки — эксперимент; сплошная линия — эксперимент, описанный гауссовской кривой по МНК. Спектр колебаний водорода в сплаве $\text{ZrO}_{0.09}\text{H}_{0.01}$ практически совпадает со штриховой линией. $\epsilon = E_i - E_f$.

3. Обсуждение результатов

1. Известно, что водород практически не растворяется в α -Zr при комнатной температуре. Введение в Zr кислорода приводит к заметному расширению области α -твердого раствора [20]. Однако угол тройной диаграммы Zr—O—H исследован только при высоких температурах ($T \approx 750 \text{ }^\circ\text{C}$ [21]). Поэтому, вообще говоря, вопрос о том, находится ли водород в конкретном образце ZrO_xH_y при комнатной температуре в α -твердом растворе или в гидридной фазе, требует специального решения.

В [7] было показано, что водород в системе Ti—O—H при больших концентрациях кислорода занимает o - p . При этом выпадения гидрида не наблюдается вплоть до температуры жидкого гелия и энергия его колебаний $\epsilon = 86 \text{ мэВ}$.

Сравнение результатов [7] и настоящей работы указывает на различное поведение водорода в этих системах. Большая частота колебаний водорода в сплаве $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$ ($\hbar\omega \approx 141 \text{ мэВ}$) свидетельствует о том, что, как и в гидриде циркония, водород в данном образце находится в позиции с тетраэдрической координацией.

На рис. 3 показана зависимость функции $\Theta(\epsilon)$ водорода от переданной энергии ϵ в области оптических частот для $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$ и $\text{ZrH}_{1.2}$. Как видно, энергия колебания водорода в гидриде циркония меньше, чем в сплаве $\text{ZrO}_{0.25}\text{H}_{0.09}$, что коррелирует с большим, чем для твердого раствора, радиусом тетраэдрической позиции (табл. 1).

Разность в наблюдаемых энергиях колебаний водорода в образцах $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ и $ZrH_{1.2}$ $\Delta\epsilon = 1.3 \pm 0.3$ мэВ выходит за пределы статистической точности определения положения максимумов. Проведенный, кроме того, фазовый анализ образцов $ZrO_{0.25}H_x$ показал, что при комнатной температуре выпадение гидрида подавляется (с точностью до $\sim 1\%$ второй фазы) при отношении $O/H > 2$. Таким образом, можно утверждать, что водород в сплаве $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ находится в твердом растворе в ГПУ решетке металла. Дальнейший сдвиг ЛК водорода в образце $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ в область больших частот при понижении температуры означает, что при этом не происходит выпадения гидрида по крайней мере до $T=80$ К.

Возрастание энергии колебаний водорода в данном сплаве сочетается с уменьшением параметра решетки. Если предположить зависимость частоты колебаний водорода от расстояния металл-водород в виде $\hbar\omega(R) \sim R^{-x}$, то можно оценить параметр x : $x \approx 4.5$. Эта величина существенно больше, чем значение $x=1.5$, предлагаемое в [22] для описания экспериментальной зависимости $\hbar\omega_H(R_{Me-H})$ в плотноупакованных структурах.

Поэтому, вероятно, существует и другой механизм, вызывающий изменение энергии колебаний водорода в $ZrO_{0.25}H_{0.09}$.

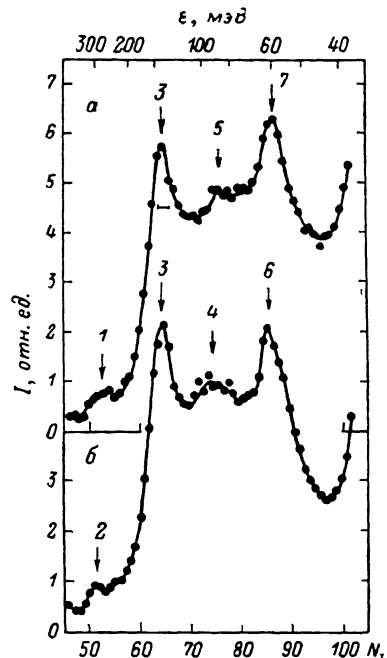


Рис. 4. Спектр НРМ примесных колебаний кислорода и водорода в сплаве $TiO_{0.04}H_{0.02}$, измеренный при $T=293$ (а) и 80 К (б) в диапазоне углов рассеяния $80-140^\circ$.

Обозначения те же, что и на рис. 1. Положения пиков (мэВ): 1 — 261, 2 — 287, 3 — 140, 4 — 92, 5 — 86, 6 — 62, 7 — 60.

Возможно, при понижении температуры происходит упорядочение водородных атомов относительно атомов кислорода, что приводит к увеличению эффективного взаимодействия $O-H$ и смещению пика ЛК водорода в область больших частот.

2. При снижении содержания кислорода в Zr параметры решетки сплава уменьшаются и, таким образом, сокращаются размеры междоузельных позиций металлической решетки. При этом было бы логичным ожидать, как и в случае кислородного колебания, увеличения частоты колебаний атомов водорода. В то же время частота колебаний водорода в $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ ниже, чем в $ZrO_{0.25}H_{0.09}$, и практически совпадает с максимумом спектрального распределения оптических колебаний гидрида циркония (табл. 1). Относительный сдвиг частот колебаний водорода в исследуемых нами сплавах при переходе от одного состава к другому составляет 2.8 ± 0.6 и 3.4 ± 0.6 мэВ при комнатной и «азотной» температурах соответственно.

Возможным объяснением наблюдаемого в эксперименте уменьшения энергии колебания водорода в $ZrO_{0.03}H_{0.01}$ по отношению к $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ является выпадение гидрида циркония в первом из них, не обнаруженного нейтронографически из-за малого количества этой фазы.

Подобный эффект наблюдался в системе $Ti-O-H$. На рис. 4 показан полученный в [7] спектр НРМ водорода ($\epsilon_1 \approx 90$, $\epsilon_2 \approx 140$ мэВ) и кислорода (ϵ_0 60 мэВ) в области примесных колебаний для сплава $TiO_{0.04}H_{0.02}$. Особенности ϵ_1 и ϵ_2 отвечают колебаниям водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении атомов металла соответственно. Оценки площадей пиков показывают, что около 7% атомов водорода колеблются с энергией

$\hbar\omega \approx 90$ мэВ и 93 % с энергией 140 мэВ. Тщательный рентгеноструктурный анализ позволил обнаружить в образце ~ 1 % гидрида титана. Таким образом, подавляющее количество водорода в этом образце находится в гидридной фазе.

Дальнейшие нейтронографические и спектрометрические исследования показали, что для $O/H > 2$ кислород полностью подавляет выпадение гидрида титана только при достаточно больших концентрациях O. При этом в случае $c > 8$ ат. % кислорода весь водород находится в *o-p*.

Таким образом, несмотря на различие в позициях локализации водорода в системах $Zr-O-H$ и $Ti-O-H$, имеются и общие черты в их поведении в зависимости от состава и температуры. В обеих системах наличие кислорода в количестве $\sim 10 \div 30$ ат. % полностью подавляет выпадение гидрида при соотношении $O/H > 2$. При этом α -фаза остается стабильной и при низких температурах.

Для спектров колебаний водорода в сплавах $Zr-O-H$ и $Ti-O-H$ характерным является большая собственная ширина примесных полос ($\Delta E_c \approx 30$ мэВ; табл. 1). При низких температурах такая ширина не может быть объяснена эффектами времени жизни. В отличие от гидрида нельзя связывать ширину с дисперсией колебаний, поскольку концентрации H невелики.

Возможно несколько механизмов, объясняющих большую ширину полосы колебаний водородных атомов в твердом растворе при низких температурах. В [23] большая ширина примесных колебаний водорода связывается с делокализацией возбужденных состояний. Другой механизм, рассматриваемый в [1], — расщепление основного и возбужденных состояний, вызванное взаимодействием O—H. В [24] рассчитано затухание дипольных колебаний заряда за счет поглощения излучения. Оценка дает для протона в металле ширину уровня ~ 3 мэВ. Определенный вклад в ширину может вносить расщепление уровня за счет смещения примеси из центра междоузельной позиции. Можно, конечно, назвать и другие причины уширения ЛК. Тем не менее вопрос ширины ЛК водорода в переходных металлах на сегодняшний день окончательно не решен.

3. В отличие от данных [4] по энергии колебаний водорода в $ZrO_{0.4}H_{0.1}$ значение энергии колебаний водорода в исследуемом нами твердом растворе $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ больше, чем в гидриде циркония. Кроме того, в структуре сплава $ZrO_{0.37}D_{0.1}$, изучавшегося в данной работе, и сплава $ZrO_{0.4}D_{0.1}$ [4] есть определенные различия. В последнем случае кислород распределяется по слоям октаэдрических междоузлий (рис. 2), оставляя почти пустым каждый второй слой *o-p*, а дейтерий занимает *t-p* вокруг занятого кислородом слоя *o-p*. Наши же спектрометрические и нейтронографические данные не отмечают заметного влияния водорода (дейтерия) на кислород. Мы не наблюдаем перераспределения кислорода в дейтерированном образце (табл. 2). Описание нейтронограммы сплава $ZrO_{0.37}D_{0.1}$ с распределением кислорода и водорода, приведенного в [4] для сплава $ZrO_{0.4}D_{0.1}$, дает *R*-фактор 18.5 %. Эти различия могут быть связаны с условиями термообработки сплавов, поскольку равновесное состояние по кислороду достигается весьма трудно.

4. Анализ совокупности результатов, описанных в начале статьи, по влиянию внутренних напряжений за счет внедрения примесных атомов и внешнего давления на локализацию водорода в переходных металлах и результатов данной работы показывает: водород может переходить из *t-p* в *o-p* при наличии в образце деформаций, вызванных либо приложенным внешним давлением, либо примесными атомами. При этом в ОЦК-кристаллах, где деформации за счет введения примеси внедрения велики и анизотропны, переход водорода из *t-p* в *o-p* происходит при малых концентрациях внедренного атома [25, 26].

В случае же плотноупакованных структур локальные искажения вокруг примесного атома много меньше и быстро убывают практически до нуля уже во второй координационной сфере. Поэтому, например, в системе $Ti-O-H$ водород локализуется в *o-p* только начиная с кон-

центраций кислорода с > 8 ат. % [7], когда, по всей видимости, деформационные поля от отдельных атомов внедрения (в системе Ti—O—H направленные главным образом вдоль оси с [27]) начинают перекрываться. Это ведет, во-первых, к упорядочению по кислороду и, во-вторых, к деформационному взаимодействию O—H, препятствующему выпадению гидрида.

В системе Zr—O—H стабилизация α -фазы происходит, вероятно, также в результате сложения деформационных полей от атомов кислорода при достаточно больших его концентрациях. Однако величина этих деформаций меньше, чем в Ti—O—H, и не носит такого ярко выраженного анизотропного характера [13], в силу чего водород не переходит из t - p в o - p даже при концентрации кислорода ~ 26 ат. % [3].

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность А. В. Белушкину, С. И. Брагину и Н. В. Фадеевой за помощь на отдельных этапах работы, Ю. М. Останевичу за полезные обсуждения и интерес к работе и И. Пэдуреану и Г. Ротареску за предоставление гидрида циркония.

Л и т е р а т у р а

- [1] Magerl A., Rush J. J., Rowe J. M. et al. Phys. Rev. B, 1983, vol. 27, N 2, p. 927—934.
- [2] Shirley A. I., Hall C. K., Prince N. J. Acta Metall., 1983, vol. 31, N 7, p. 985—992.
- [3] Морозов С. И., Данилкин С. А., Сумин В. В. ФТТ, 1983, т. 25, № 10, с. 3194—3197.
- [4] Mikawa S., Kajitani T., Hirabayashi M. J. Less-Comm. Met., 1984, vol. 103, N 1, p. 19—26.
- [5] Морозов С. И., Данилкин С. А., Сумин В. В. ФТТ, 1984, т. 26, № 3, с. 909—911.
- [6] Морозов С. И., Сумин В. В., Белушкин А. В., Натканец И. ФТТ, 1985, т. 27, № 9, с. 3197—3199.
- [7] Белушкин А. В., Морозов С. И., Натканец И., Сумин В. В. Сообщения ОИЯИ Р14-86-41. Дубна, 1986. 8 с.
- [8] Данилкин С. А., Сумин В. В., Минаев В. П. ФТТ, 1986, т. 28, № 9, с. 2843—2845.
- [9] Laciara C. E., Pedraza A. J., Savino E. G. Phys. St. Sol. (a), 1978, vol. 45, N 1, p. 315—326.
- [10] Понятовский Е. Г., Башкин И. О., Дегтярева В. Д. и др. ФТТ, 1985, т. 27, № 11, с. 3446—3448.
- [11] Колесников А. И., Федотов В. К., Натканец И. и др. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, № 8, с. 396—398.
- [12] Mejer J. D., Stritzker V. Physics of Transition Metals, 1981 (Inst. Phys. Conf., Ser. 55), p. 591.
- [13] Hashimoto S., Iwasaki H., Ogawa S. et al. J. Appl. Cryst., 1974, vol. 7, N 1, p. 67—73.
- [14] Белушкин А. В., Бысковеану И., Крчун К. Н. и др. Сообщения ОИЯИ Р14-84-143. Дубна, 1984. 8 с.
- [15] Hirabayashi M., Yamaguchi S., Asano H., Hiraga K. Reine und Angew. Metall. Enzeldr., 1974, vol. 24, p. 266—302.
- [16] Балаука Г., Белушкин А. В., Брагин С. И. и др. Сообщения ОИЯИ, Р13-84-242. Дубна, 1984. 14 с.
- [17] Stewart A. T., Brochouse B. N. Rev. Modern Phys., 1958, vol. 30, N 1, p. 250—255.
- [18] Козлов Ж. А., Лисичкин Ю. В., Пэдуреану И. и др. Сообщения ОИЯИ Р3-85-805. Дубна, 1985. 8 с.
- [19] Гуревич И. И., Тарасов Л. В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 607 с.
- [20] Гидриды металлов / Под ред. В. Мюллера, Д. Блэкледжа и Дж. Либовица. М.: Атомиздат, 1973. 432 с.
- [21] Eells C. E., McQuillan A. D. J. Inst. Met., 1956, vol. 85, N 1, p. 89—96.
- [22] Ross D. K., Martin P. F., Oates W. A., Khoda-Bakhsh R. Z. Phys. Chem. N. F., 1979, vol. 114, p. 221—230.
- [23] Magerl A., Rush J. J., Rowe J. M. Phys. Rev. B, 1986, vol. 33, N 4, p. 2093—2097.
- [24] Дубовский О. А. ФТТ, 1985, т. 27, № 1, с. 295—297.
- [25] Carstanjen H.-D. Phys. St. Sol. (a), 1980, vol. 59, N 1, p. 13—26.
- [26] Ozawa K., Yamaguchi S., Fujino Y. et al. Nucl. Instr. Meth., 1978, vol. 149, N 1—3, p. 405—410.
- [27] Yamaguchi S., Hiraga K., Hirabayashi M. J. Phys. Soc. Jap., 1970, vol. 28, N 4, p. 1014—1023.