

ОБЪЕДИНЕННЫЙ  
ИНСТИТУТ  
ЯДЕРНЫХ  
ИССЛЕДОВАНИЙ  
ДУБНА

P14-86-857

К.Н.Крэчун,<sup>1</sup> С.И.Морозов,<sup>2</sup> И.Натканец,  
В.В.Сумин<sup>3</sup>

ИЗУЧЕНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ КОЛЕБАНИЙ ВОДОРОДА  
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ  $Zr - O$   
МЕТОДОМ  
НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ

Направлено в журнал "Физика твердого тела"

---

<sup>1</sup> Институт ядерных энергетических реакторов,  
Питешти, СРР

<sup>2</sup> Физико-энергетический институт, Обнинск

<sup>3</sup> Филиал Физико-химического института  
им. Л.Я.Карпова, Обнинск

1986

## I. ВВЕДЕНИЕ

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 занятости водородом альтернативных междоузельных позиций. Это позволяет определить пределы растворимости  $H$  в  $\alpha$ -фазе, исследовать вопросы взаимного влияния примесей, наблюдать подавление выпадения гидрида в присутствии других примесей, изучить 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  $\alpha$ -фазе, в тетраэдрических позициях ( $t - p$ ) в относительно неискаженном окружении атомов  $Nb$ .

В наших работах /2-4/ исследовались сплавы  $Ti - O - H$  при различных температурах и концентрациях примесей. Оказалось, что при содержании кислорода  $\geq 12$  ат. % водород локализуется в окта-порах ( $o - p$ ) решетки титана.

Интересно отметить, что в /6/ сообщается о синтезе сверхпроводящей фазы гидрида титана, полученной под давлением. Авторы предполагали, что в полученной ими фазе водород находится в  $o - p$ . В недавней работе /7/ это предположение было подтверждено в исследованиях методом НРН и нейтронографически. По-видимому, сверхпроводимость систем  $Ti - H$  и  $Zr - H$ , полученных методом имплантации водорода /8/, также обязана образованию состоянию, в котором водород находится в  $o - p$ . В связи с этим было бы интересно исследовать

сплавы Ti - O - H с точки зрения изучения сверхпроводящих свойств данной системы.

В недавней работе /9/ в системе  $VO_xH_y$  методом НРН также наблюдался водород, локализованный в о - р. Причиной локализации H в о - р в этой системе, как и в Nb-O-H, является упругое взаимодействие O - H. При этом надо отметить, что искажения вокруг примеси внедрения в ОЦК-решетках много больше, чем в плотноупакованных структурах, в частности в Ti и Zr /17/.

Таким образом, на ряде систем было показано, что деформационное взаимодействие X - H может приводить к подавлению выпадения гидридных фаз и захвату водорода на примесях X. При этом водород в некоторых случаях переходит из  $\epsilon$  - р в о - р.

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 /16/. В работе /10/ отмечалось, что частота колебаний водорода в сплаве  $Zr_{0,74}O_{0,26}$  близка к частоте оптических колебаний гидрида циркония. Однако малое содержание водорода не позволило точно определить характеристики локального колебания.

В недавней работе /11/ в сплаве  $Zr_{0,4}H_{0,1}$  методом НРН также наблюдалась энергия колебаний водорода, близкая к энергии оптического пика  $ZrH_2$  (135 и 138 мэВ соответственно). Для данного состава  $Zr - O$  отмечено также перераспределение кислорода по междоузельным позициям при дейтерировании.

В настоящей работе исследовались сплавы Zr - O - H при различных температурах и концентрациях примесей с целью определения концентрационных и температурных особенностей структуры и динамики примесных атомов в этой системе. В этой же работе выполнены измерения гидрида циркония  $ZrH_{1,2}$ . Фазовый анализ нейтрограмм, проведенный в /12/, показал, что данный образец представляет собой  $\delta$ -гидрид с небольшой примесью  $\gamma$ -фазы.

## 2. Постановка эксперимента и обработка результатов

2.1. Сплавы циркония с кислородом были получены многократной переплавкой соответствующих количеств йодидного циркония с двуокисью циркония в аргоно-дуговой печи. После плавки слитки подвергались гомогенизирующему отжигу при  $T = 900^\circ C$  в вакууме в течение недель, после чего медленно охлаждались до комнатной температуры. Наличие образцов водородом проводилось из газовой фазы в вакуумной

установке с калиброванными объемами. Для спектрометрических исследований были приготовлены образцы составов  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  и  $Zr_{0,03}H_{0,01}$ . Проведенный нейтрографический и рентгенографический анализ не обнаружил наличия в образцах гидридной фазы с точностью до  $\sim 1\%$ . В сплаве  $Zr_{0,03}H_{0,01}$  кислород статистически распределен по октаэдрическим междоузлиям ГПУ-решетки металла. Сплав же  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  представляет собой упорядоченную по кислороду  $\alpha''$ -фазу /13/. Структурные исследования распределения примесей внедрения в образце проводились на образцах  $Zr_{0,37}$  и  $Zr_{0,37}D_{0,1}$ .

Измерения спектров НРН водородосодержащих образцов выполнялись при температурах 293 и 80 K на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М /14/, установленном на реакторе ИБР-2. Разрешение спектрометра составляет 4 и 15 мэВ для передач энергии  $\epsilon \approx 52$  и 140 мэВ соответственно.

Полученные из слитков порошкообразные образцы засыпались в тонкостенный алюминиевый контейнер и устанавливались в криостат. Пропускание образцов составляло  $\sim 85\%$ . В этом случае многократным рассеянием можно пренебречь /15/.

2.2. Экспериментальные спектры НРН на первом этапе обрабатывались до уровня дважды дифференциальных 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 /15/. После поправок на МФР однофононные ДДС обрабатывались до уровня  $\theta(\epsilon)$  - обобщенного спектра частот (ОСЧ) в некотором приближении:

$$\theta(\epsilon) = \frac{q(\epsilon/\hbar)}{3N} \sum_j e^{-2w_j} f_j \frac{\sigma_j}{M_j} |\bar{e}_j(\epsilon)|^2. \quad (1)$$

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

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

где  $j$  - индекс компоненты сплава,  $f_j$  - доля атомов  $j$ -й компоненты,  $|\bar{e}_j(\epsilon)|^2$  - 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.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 1 и 2 приведены высокочастотные части спектров НРН сплавов  $ZrO_{0,25}H_{0,09}$  и  $ZrO_{0,03}H_{0,01}$ , соответствующие рассеянию нейтронов на колебаниях атомов внедрения при температурах 293 и 80 К. 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  $20 \pm 25\%$  для  $T = 293$  К и  $7 \pm 10\%$  для  $T = 80$  К.

Передача энергии для показанных времяпролетных спектров определяется по формуле

$$\epsilon \text{ (мэВ)} = 5,227 \cdot 10^6 \cdot (L/\tau)^2 / (N_k - 410)^2 - 4,8,$$

где  $L$  - длина первой пролетной базы,  $L = 29,68$ ,  $\tau$  - ширина канала, а  $N_k$  - номер канала времяпролетного спектра.

3.1. 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 ( $\Delta E_c$ ) составляют  $7,3 \pm 0,6$  мэВ и  $8,0 \pm 0,6$  мэВ для измерений при 293 и 80 К соответственно. Погрешность в определении положения кислородной особенности составляет  $\sim 0,1$  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 гармонике. 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 H-колебания составляют

$$\Delta E_c = 39 \text{ мэВ (} T = 293 \text{ К)} \text{ и } \Delta E_c = 34 \text{ мэВ (} T = 80 \text{ К)}.$$

Дифракционные измерения дали следующие значения параметров ГПУ-

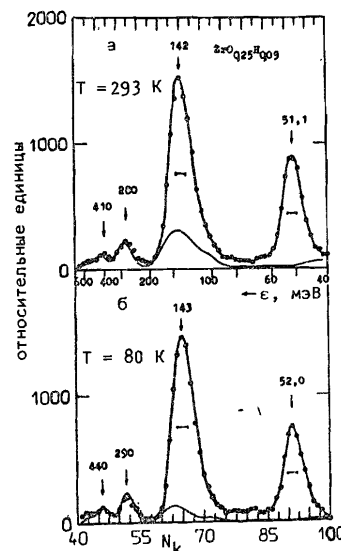
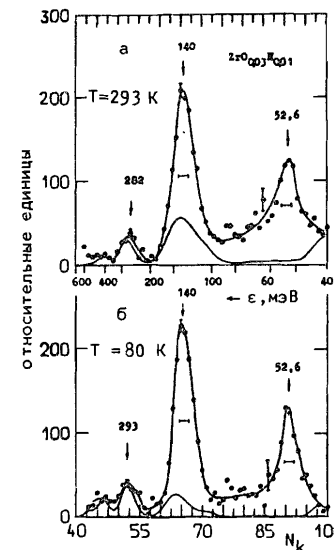


Рис. 1. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода сплава  $ZrO_{0,25}H_{0,09}$ , полученные при  $T = 293$  К (а) и  $T = 80$  К (б) в диапазоне углов рассеяния  $80^\circ + 140^\circ$ .  $N_k$  - номер канала (ширина канала = 128 мкс);  $\epsilon = E_i - E_f$ , где  $E_i$  и  $E_f$  - энергии нейтронов до и после рассеяния;  $E_f = 4,8$  мэВ. Положения пиков указаны в мэВ. Горизонтальными отрезками показана полуширина функции разрешения экспериментальной установки. Сплошная кривая под спектрами - расчет многофононного рассеяния.

Рис. 2. Спектры НРН примесных колебаний кислорода и водорода сплава  $ZrO_{0,03}H_{0,01}$ , полученные при  $T = 293$  К (а) и  $T = 80$  К (б) в диапазоне углов рассеяния  $80^\circ + 140^\circ$ . Обозначения те же, что и для рис. 1.



решетки данного сплава:  $a_0 = 3,252 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,207 \text{ \AA}$  для  $T = 293$  К и  $a_0 = 3,245 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,192 \text{ \AA}$  для  $T = 80$  К.

3.2. Спектр НРН сплава  $ZrO_{0,03}H_{0,01}$  в области ЛК (рис. 2) 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  $ZrO_{0,03}H_{0,01}$   $a_0 = 3,235 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,154 \text{ \AA}$  и  $a_0 = 3,23 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 5,144 \text{ \AA}$  для  $T = 293$  К и  $T = 80$  К соответственно.

Наблюдаемая в эксперименте энергия колебаний водорода в сплаве  $Zr_{0,03}H_{0,01}$   $\hbar\omega \approx 140$  мэВ практически не меняется с понижением температуры. Собственные ширины пиков  $\Delta E_c = 36$  мэВ и  $\Delta E_c = 30$  мэВ для  $T = 293$  К и  $80$  К соответственно. Очевидно, что, как и в  $Zr_{0,25}H_{0,09}$ , водород здесь находится в позиции с тетраэдрической координацией. Однако удивительно, что при уменьшении параметров решетки частота колебаний водорода понизилась. Возможные причины такого поведения водорода будут обсуждаться ниже.

Из рис. 1 и 2 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.

В табл. I приведены параметры спектров колебаний водорода, наблюдаемые в эксперименте до и после введения поправок на многофононное рассеяние. Как видно из таблицы, учет МФР приводит к изменению в положении водородных особенностей на  $\sim 2\%$  и изменению в ширине на  $\sim 25\%$  (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.

3.3. Структурные нейтронографические исследования проводились для образцов  $Zr_{0,37}$  и  $Zr_{0,37}D_{0,1}$  при комнатной температуре. Структура данных сплавов (см. рис. 3) соответствует пространственной группе P312 с параметрами  $a = 5,626$  Å,  $c = 5,195$  Å и  $a = 5,63$  Å,  $c = 5,221$  Å для образца без дейтерия и с дейтерием соответственно ( $a = a_0 \cdot \sqrt{3}$ ,  $c = c_0$ ). Вероятности заполнения кислородом частных позиций  $I_f$ ,  $I_d$  и  $I_a$  близки к результатам, полученным в /16/ ( $R$  - фактор составляет 8,9%). Наилучший  $R$ -фактор при обработке нейтронограмм сплава  $Zr_{0,37}D_{0,1}$  был получен для распределения кислорода, сравнимого с распределением его в сплаве  $Zr_{0,37}$ . Водород же статистически распределен по  $t$ -р ( $R = 6,8\%$ ). Результаты структурных исследований приведены в табл. 2.

#### 4. Обсуждение результатов

4.1. Известно, что водород практически не растворяется в  $\alpha$ - $Zr$  при комнатной температуре. Введение в  $Zr$  кислорода приводит к заметному расширению области  $\alpha$ -твердого раствора /20/.

Таблица I. Энергии и ширины колебательных спектров водорода

Образец	T, K	$R_{t-p}$ , Å	$\hbar\omega_1$ , мэВ	$\Delta E_{c1}$ , мэВ	$\hbar\omega_2$ , мэВ	$\Delta E_{c2}$ , мэВ
$Zr_{0,25}H_{0,09}$	80	1,974	$141,9 \pm 1,7$ ( $143,4 \pm 0,2$ )	$32 \pm 3$ ( $30 \pm 0,4$ )	$290 \pm 6$	$39 \pm 6$
	293	1,979	$140,5 \pm 1,7$ ( $142,1 \pm 0,2$ )	$31 \pm 3$ ( $39 \pm 0,4$ )	$278 \pm 6$	$49 \pm 7$
$Zr_{0,03}H_{0,01}$	80	1,962	$138,5 \pm 2,0$ ( $140,0 \pm 0,4$ )	$28 \pm 4$ ( $30 \pm 0,9$ )	$293 \pm 7$	$51 \pm 10$
	293	1,965	$137,7 \pm 2,0$ ( $140,0 \pm 0,4$ )	$28 \pm 4$ ( $36 \pm 1,0$ )	$282 \pm 7$	$70 \pm 14$
$Zr_{H1,2}$	293	2,069	$138,3 \pm 1,6$ ( $140,8 \pm 0,1$ )	$26 \pm 3$ ( $32 \pm 0,3$ )	$279 \pm 5$	$37 \pm 6$

$R_{t-p}$  - расстояние от центра тетраэдрической позиции до угла кристаллической решетки металла.  
 $\hbar\omega_1$  и  $\hbar\omega_2$  - положения 1 и 2 гармоник колебательного спектра водорода соответственно.  
 $\Delta E_{c1,2}$  - 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.

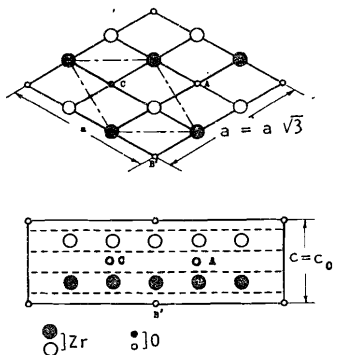
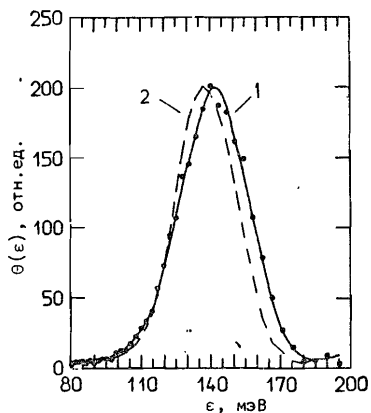


Рис. 3. Проекция структуры  $\alpha$ -фазы сплава  $Zr_{0,37}D_{0,1}$  на плоскости (110) и (001). А, В и С - октаэдрические позиции, занятые кислородом. Пунктирные линии показывают расположение слоев тетраэдрических позиций, занимаемых водородом. Вероятности заполнения междоузельных позиций и их координаты приведены в таблице 2. Прimitивная ячейка ГПУ-решетки металла показана штрих-пунктиром.

Рис. 4. 1 - спектр частот атомов водорода в сплаве  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  (точки - эксперимент, сплошная линия - эксперимент, описанный гауссовской кривой по МНК). 2 - спектр оптических колебаний гидрида  $ZrH_{1,2}$ . Спектр колебаний водорода в сплаве  $Zr_{0,03}H_{0,01}$  практически совпадает с пунктирной линией.  $\mathcal{E} = E_i - E_f$ .



Однако угол тройной диаграммы  $Zr-O-H$  исследован только при высоких температурах ( $T \approx 750^\circ C$  /23/). Поэтому, вообще говоря, вопрос о том, находится ли водород в конкретном образце  $ZrO_xH_y$  при комнатной температуре в  $\alpha$ -твердом растворе или в гидридной фазе, требует специального решения.

В работе /4/ было показано, что водород в системе  $Ti-O-H$  при больших концентрациях кислорода занимает о-р. При этом водород находится в твердом растворе вплоть до температуры жидкого гелия и энергия его колебаний  $\hbar\omega = 86$  мэВ.

Сравнение результатов /4/ и настоящей работы указывает на

Таблица 2. Нейтроннографические данные по структуре сплавов  $Zr_{0,37}$  и  $Zr_{0,37}D_{0,1}$

Образец	Атом	Позиция	Вероятность занятия позиции	x	y	z
Пространственная группа P3I2 $Zr_{0,37}$ $a = 5,626 \text{ \AA}$ $c = 5,195 \text{ \AA}$ $R = 8,9\%$	Zr	6l	1	1/3	0	1/4
	O	If (A)	0,72	2/3	1/3	1/2
		Id (C)	0,8	1/3	2/3	1/2
		Ia (B')	0,69	0	0	0
Пространственная группа P3I2 $Zr_{0,37}D_{0,1}$ $a = 5,63 \text{ \AA}$ $c = 5,221 \text{ \AA}$ $R = 6,8\%$	Zr	6	1	1/3	0	1/4
	O	If (A)	0,76	2/3	1/3	1/2
		Id (C)	0,7	1/3	2/3	1/2
		Ia (B')	0,76	0	0	0
	D	6l ( $t_2$ )	0,05	1/3	1/3	1/8
		6l ( $t_1$ )	0,05	1/3	0	5/8

различное поведение водорода в этих системах. Большая частота колебаний водорода в сплаве  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  ( $\hbar\omega \approx 141$  мэВ) свидетельствует о том, что, как и в гидриде циркония, водород в данном образце находится в позиции с тетраэдрической координацией.

На рис. 4 показана зависимость функции  $\theta(\mathcal{E})$  водорода от переданной энергии  $\mathcal{E}$  в области оптических частот для  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  и  $ZrH_{1,2}$ . Как видно, энергия колебания водорода в гидриде циркония меньше, чем в сплаве  $Zr_{0,25}H_{0,09}$ , что коррелирует с большим, чем для твердого раствора, радиусом тетраэдрической позиции (см. таблицу 1).

Разность в наблюдаемых энергиях колебаний водорода в образцах  $Zr_{0,25}H_{0,09}$  и  $ZrH_{1,2}$   $\Delta \mathcal{E} = 1,3 \pm 0,3$  мэВ выходит за пределы статистической точности определения положения максимумов. Проведенный, кроме того, фазовый анализ образцов  $Zr_{0,25}H_x$  показал, что при комнатной температуре выпадение гидрида подавляется (с точностью до  $\sim 1\%$  второй фазы) при отношении  $O/H \geq 2$ . Таким образом,

можно утверждать, что водород в сплаве  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$  находится в твердом растворе в ГПУ-решетке металла. Дальнейший сдвиг ЛК водорода в образце  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$  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 [21] 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  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$ .

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.

4.2. При снижении содержания кислорода в  $Zr$  параметры решетки сплава заметно уменьшаются. При этом сокращается размер  $t$ -р металической решетки. В то же время частота колебаний водорода в  $Zr_{0,03}Ni_{0,01}$  ниже, чем в  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$ , и практически совпадает с частотой оптических колебаний гидрида циркония (см. табл. I). Относительный сдвиг частот колебаний водорода в исследуемых нами сплавах при переходе от одного состава к другому составляет  $2,8 \pm 0,6$  мэВ и  $3,4 \pm 0,6$  мэВ при комнатной и "азотной" температурах соответственно. С другой стороны, предполагая зависимость частоты колебаний водорода от расстояния Me-H в виде  $\hbar\omega(R) \sim R^{-x}$ , мы получим для  $Zr_{0,03}Ni_{0,01}$  энергию колебаний водорода, по крайней мере большую, чем для  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$ .

Возможным объяснением наблюдаемого в эксперименте уменьшения энергии колебания водорода в  $Zr_{0,03}Ni_{0,01}$  по отношению к  $Zr_{0,25}Ni_{0,09}$  является выпадение гидрида циркония в первом из них, не обнаруженного нейтронографически из-за малого количества этой фазы.

Подобное явление наблюдалось в системе Ti-O-H. На рис. 5 показан полученный в [4] спектр НРН водорода ( $\epsilon_1 \approx 90$  мэВ,  $\epsilon_2 \approx 140$  мэВ) и кислорода ( $\epsilon_0 \approx 60$  мэВ) в области примесных колебаний для сплава  $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ . Особенности  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$  отвечают колебаниям водорода в октаэдрическом и тетраэдрическом окружении атомов металла соответственно. Оценки площадей пиков показывают,

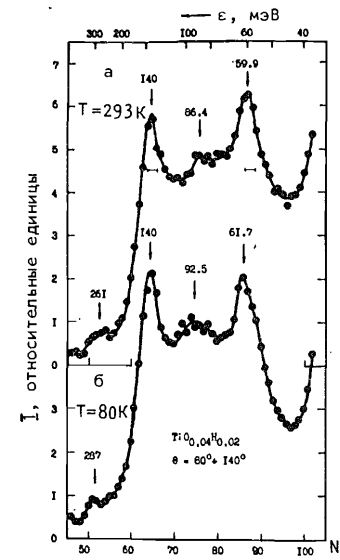


Рис. 5. Спектр НРН примесных колебаний кислорода и водорода в сплаве  $Ti_{0,96}O_{0,04}H_{0,02}$ , измеренный при  $T = 293$  К (а) и при  $T = 80$  К (б) в диапазоне углов рассеяния  $100^\circ + 140^\circ$ . Обозначения те же, что и для рис. 1.

что около 7% атомов водорода колеблются с энергией  $\hbar\omega_1 \approx 90$  мэВ и 93% - с энергией 140 мэВ. Тщательный рентгеноструктурный анализ позволил обнаружить в образце  $\sim 1,2\%$  гидрида титана. Таким образом, подавляющее количество водорода в этом образце находится в гидридной фазе.

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

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  $\sim 10 + 30$  ат.% полностью подавляет выпадение гидрида при соотношении  $O/H \geq 2$ . При этом  $\alpha$ -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, см. табл. I). 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.

Возможны несколько механизмов, объясняющих большую ширину полос колебаний водородных атомов в твердом растворе при низких температурах.

турах. В /24/ 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 /25/ рассчитано затухание дипольного осциллятора за счет поглощения излучения. Оценка дает для протона в металле ширину уровня  $\sim 3$  мэВ. Можно, конечно, назвать и другие причины уширения ЛК. Тем не менее вопрос ширины ЛК водорода в переходных металлах на сегодняшний день окончательно не решен.

4.3 В отличие от данных /11/ 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 сплавов  $ZrO_{0,37}D_{0,1}$ , изучавшегося в данной работе, и  $ZrO_{0,4}D_{0,1}$  /11/ есть определенные различия. В последнем случае кислород распределяется по слоям октаэдрических междоузлий (см. рис. 3), 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 (см. табл. 2). Описание нейтронограммы сплава  $ZrO_{0,37}D_{0,1}$  с распределением кислорода и водорода, приведенным в [11] 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.

4.4. Анализ совокупности результатов, описанных во введении, 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 /18,22/.

В случае не 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 концентраций кислорода 4 ат.% < с 8 ат.% /4/, когда, по всей видимости, деформационные поля от отдельных атомов внедрения (в системе Ti - O - H направленные главным образом вдоль оси c /5/)

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  $\alpha$ -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 такой ярко выраженный анизотропный характер /17/, в силу чего водород не переходит из t - p в o - p даже при концентрации кислорода  $\sim 27$  ат.%.

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.Педуреану и Г.Ротареску за предоставление гидрида циркония.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Magerl A., Rush J.J., Rowe J.M., Richter D., Wipf H. Phys. Rev. B, 1983, v.27, No.2, p.927-934.
2. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. ФТТ, 1984, т. 26, в. 3, с. 909-911.
3. Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. ФТТ, 1985, т. 27, в. 9, с. 3197-3199.
4. Белушкин А.В., Морозов С.И., Натканец И., Сумин В.В. Сообщения ОИЯИ PI4-86-4I, Дубна, 1986.
5. Yamaguchi S., Hiraga K., Hirabayashi M. J. Phys. Soc. Jap., 1970, v.28, No.4, p.1014-1023.
6. Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Дегтярева В.Д., Рашупкин В.И., Баркалов О.И., Аксенов Ю.А. ФТТ, 1985, т. 27, в. II, с. 3446.
7. Колесников А.И., Федотов В.К., Натканец И., Хабрыло С., Башкин И.О., Понятовский Е.Г. Письма в ЖЭТФ, 1986, т. 44, в. 8, с.396.
8. Meyer J.D., Stritzker B. Physics of Transition Metals, 1981 ( Inst. Phys. Conf., Ser.55 ), p.591.
9. Данилкин С.А., Сумин В.В., Минаев В.П. ФТТ, 1986, т. 28, в. 9, с. 2843.
10. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. ФТТ, 1983, т. 25, в. 10, с. 3194.



11. Mukawa S., Kajitani T., Hirabayashi M. J. Less-Comm. Met., 1984, v.103, No.1, p.19.
12. Белушкин А.В., Выховану И., Крзчун К.Н., Натканец И., Пэдуреану И., Ротареску Г. Сообщения ОИЯИ P14-84-243, Дубна, 1984.
13. Hirabayashi M., Yamaguchi S., Asano H., Hiraga K. Reine und Angew. Metall. Einzeldr., 1974, v.24, p.266-302.
14. Балуга Г., Белушкин А.В., Брагин С.И., Залески Т., Иммухаметов М.З., Натканец И., Снежарчик В., Павелчик Я. Сообщения ОИЯИ P13-84-242, Дубна, 1984.
15. Козлов Ж.А., Лисицкий Ю.В., Пэдуреану И., Рапеану С., Ротареску Г., Семенов В.А. Сообщения ОИЯИ, P3-85-805, Дубна, 1985.
16. Hashimoto S., Iwasaki H., Ogawa S., Yamaguchi S., Hirabayashi M. J. Appl. Cryst., 1974, v.7, p.67.
17. Laciana C.E., Pedraza A.J., Savino E.G. Phys. Stat. Sol. (a), 1978, v.45, p.315.
18. Carstanjen H.-D. Phys. Stat. Sol. (a), 1980, v.59, p.13.
19. Гуревич И.И., Тарасов Л.В. Физика нейтронов низких энергий. М.: "Наука", 1965.
20. Гидриды металлов (под ред. В.Моллера, Д.Блэкледта и Дж.Либовица). М.: Атомиздат, 1973.
21. Ross D.K., Martin P.F., Oates W.A., Khoda-Bakhsh R. Z. Phys. Chem. N.F., 1979, v.114, p.221.
22. Ozawa K., Yamaguchi S., Fujino Y., Yoshinari O., Koiwa M., Hirabayashi M. Nucl. Instr. Meth., 1978, v.149, No.1-3, p.405.
23. Ellis C.E., McQuillan A.D. J. Inst. Met., 1956, v.85, p.89.
24. Magerl A., Rush J.J., Rowe J.M. Phys. Rev. B, 1986, v.33, p.2093.
25. Дубовский О.А. ФТТ, 1985, т.27, в.1, с.295.

Рукопись поступила в издательский отдел  
30 декабря 1986 года.

Крзчун К.Н. и др. P14-86-857  
Изучение локальных колебаний водорода в твердых  
растворах Zr-O методом неупругого рассеяния нейтронов

Динамика внедренных атомов водорода и кислорода в цирконии исследовалась при температуре 293 и 80 К и различных концентрациях примесных атомов. Энергия колебания водорода в твердом растворе  $ZrO_{0,25}H_{0,09}$   $\hbar\omega \approx 141$  мэВ близка к энергии колебаний водорода в  $\delta$ -фазе гидрида циркония ( $\hbar\omega \approx 138$  мэВ), изменившегося в адекватных 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  $ZrO_{0,37}D_{0,1}$ .

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна-1986

Перевод авторов

Kraciun K.N. et al. P14-86-857  
Study of the Localized Vibrations of the Hydrogen  
in Solid Solution Zr-O by Inelastic Neutron  
Scattering Method

The dynamics of the hydrogen and oxygen interstitial impurities has been investigated by neutron inelastic scattering measurements at 293 and 80 K temperatures for different concentrations of impurities. The energy of hydrogen vibrations observed in solid solution  $ZrO_{0,25}H_{0,09}$   $\hbar\omega \approx 141$  meV is close to  $\delta$ -zirconium hydride optic mode energy measured under the same conditions. The energy of the hydrogen vibrations in the small oxygen-concentrated sample  $ZrO_{0,03}H_{0,01}$  is practically equal to zirconium hydride optic peak maximum position. It is assumed, that as in Ti - O - H system at small oxygen concentration, in Zr - O - H system the total prevent precipitation into the hydride phase does not occur. The results of neutron diffraction on  $ZrO_{0,37}$  and  $ZrO_{0,37}D_{0,1}$  samples are presented too.

The investigation has been performed at the Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna 1986