

УДК 539.2

## НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРИДОВ ТЕХНЕЦИЯ

*В. П. Глазков, А. В. Иродова, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн,  
В. Е. Антонов, Е. Г. Понятовский*

С помощью суперпозиционного кольцевого дифрактометра ДИСК на образцах весом до 100 мг при атмосферном давлении и температурах от 120 до 300 К исследована структура гидридов технеция, синтезированных при высоких давлениях водорода. Показано, что атомы водорода занимают октаэдрические междуузлия гексагональной компактной решетки технеция в хорошем согласии с установленной ранее корреляцией между размером атомов металла и типом занимаемых водородом междуузлий. Вблизи состава  $Tc_2H$  обнаружено существование слоистой сверхструктуры типа анти- $CdI_2$ .

В последние годы в связи с развитием новых методов получения высоких давлений водорода удалось синтезировать ряд неизвестных ранее гидридов [1, 2]. Изучение их структуры ограничивалось в основном рентгеновским определением упаковки атомов металла, так как вес синтезированного материала не превышал нескольких десятков миллиграммов, в то время как для выявления расположения атомов водорода с помощью дифракции нейтронов обычно требуется примерно на два порядка большее количество вещества. Тем не менее в [3], с использованием продуктов многих последовательных актов синтеза, нейтронографическим методом был установлен факт расположения атомов водорода по октаэдрическим позициям внедрения в гексагональной решетке одного из таких новых гидридов — гидрида марганца (выяснить, является ли это расположение упорядоченным, в работе [3], однако, не удалось).

По мере совершенствования нейтронных экспериментов путем развития суперпозиционного принципа картины регистрации нейтронов [4] и с созданием кольцевого суперпозиционного дифрактометра ДИСК, превосходящего обычные дифрактометры по светосиле на два порядка величины, появилась реальная основа для проведения нейтронографических исследований структуры веществ, синтезируемых в миллиграммовых количествах.

Интересными объектами для такого исследования являются гидриды технеция. По рентгеновским данным [5], гексагональная компактная упаковка атомов металла, характерная для самого технеция, сохраняется у них в широком диапазоне составов от  $TcH_{0.38}$  до  $TcH_{0.78}$ . Целью данной работы было определение типа междуузлий, занимаемых водородом в кристаллической решетке гидридов технеция, и характера расположения атомов водорода по этим междуузлиям (упорядоченное или неупорядоченное).

### 1. Приготовление образцов и методика экспериментов

Измерения проводились на двух образцах гидридов  $TcH_{0.45 \pm 0.03}$  и  $TcH_{0.69 \pm 0.03}$  весом около 100 мг каждый. Образцы были получены путем выдержки фольги  $^{99}Tc$  толщиной 0.2 мм при  $T=300^\circ C$  и давлениях водорода соответственно 5.8 и 20.5 кбар в течение 12 ч. Затем камеру высокого давления охлаждали до комнатной температуры, давление снижали до атмосферного, образцы извлекали из камеры и в дальнейшем хранили в жидком азоте. Такая

процедура не приводила к потерям водорода из образцов, так как для распада гидридов технеция при комнатной температуре и атмосферном давлении требуется несколько месяцев. Метод сжатия водорода до высоких давлений описан в работе [2], метод определения содержания водорода в образцах — в [5].

Нейтронogramмы снимали при  $\lambda = 1.759 \pm 0.002 \text{ \AA}$  с использованием сходящегося ограничителя первичного пучка ( $4 \times 4 \text{ мм}^2$ ) и миниатюрных ванадиевых кассет. Время съемки составляло 15—30 ч. Низкотемпературные съемки

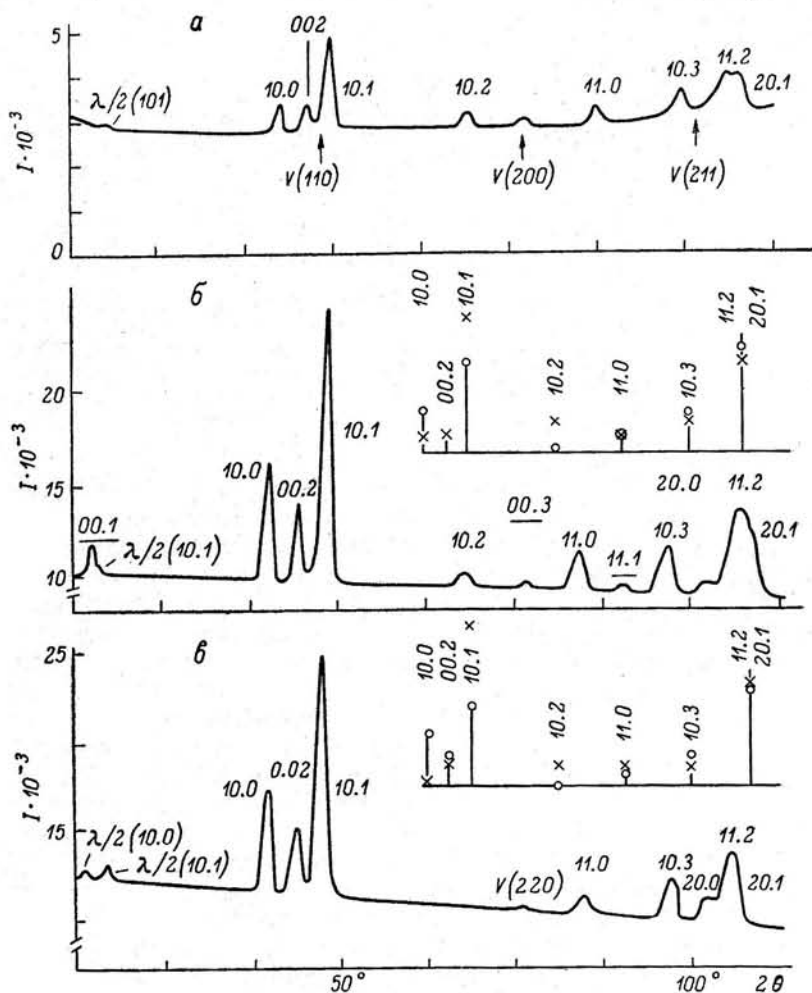


Рис. 1. Нейтронogramмы порошка технеция (а) весом  $\sim 10$  мг и гидридов  $\text{TcH}_{0.45}$  (б) и  $\text{TcH}_{0.69}$  (в) весом  $\sim 100$  мг, снятые при  $T \approx 300$  К.

Отмечены дифракционные максимумы ванадия (V), высшие порядки ( $\lambda/2$ ) и сверхструктурные (подчеркнуты). На вставках дано сравнение экспериментальных значений интегральных интенсивностей (показанных длиной вертикальных отрезков) с рассчитанными для неупорядоченного расположения атомов водорода в тетраэдрах (ординаты крестиков) и в октаэдрах (ординаты кружков).

проводили в специальном малогабаритном азотном криостате (3—4 л  $\text{N}_2$ ) с охлаждением кассеты парами азота.

Результаты предварительных съемок показали, что относительные интенсивности дифракционных линий исходной фольги технеция существенно изменены под влиянием текстуры, поэтому определение структуры проводили на порошковых образцах, полученных путем растирания гидрида (что не представляло затруднения ввиду сильного охрущивания фольги при гидрировании). Нейтронogramма образца технеция весом  $\approx 10$  мг, полученного термическим разложением порошка гидрида, показана на рис. 1, а. Величина фактора недостоверности  $R = (\sum |I_{\text{эксп}} - I_{\text{расч}}|) / (\sum I_{\text{эксп}})$  составляла 7%, что указывает на отсутствие текстурных эффектов ( $I_{\text{эксп}}$  и  $I_{\text{расч}}$  — измеренные и рассчитанные интенсивности дифракционных максимумов).

## 2. Экспериментальные результаты

Линии на нейтронограммах технеция и его гидридов (рис. 1, *a—e*) достаточно сильны для количественного определения их интенсивностей. Отношение «эффект/фон» составляет для сильнейших пиков величину около единицы, и точность измерения их интенсивностей достигает 1—2%. Линии, интенсивность которых в десятки раз меньше, надежно идентифицируются, но их интенсивность удается определить с невысокой точностью (10—50%).

Дифракционные максимумы для образцов  $TcH_{0.45}$  и  $TcH_{0.69}$  индицируются на основе гексагональной ячейки с ребрами  $a=2.801 \pm 0.002$  и  $2.838 \pm 0.002$  Å и  $c=4.454 \pm 0.005$  и  $4.465 \pm 0.005$  Å соответственно. На нейтронограмме  $TcH_{0.45}$  присутствуют дифракционные максимумы (00.1) и (11.1), запрещенные для гексагональной компактной решетки и указывающие на существование сверхструктуры. Не исключено также наличие пика (00.3), но совпадение его положения с пиком (002) ванадия (рефлексы материала кассеты отмечены на рис. 1 индексом V) затрудняет оценку интенсивности. На нейтронограммах замечены также слабые пики, соответствующие длине волны  $\lambda/2$ .

Охлаждение обоих образцов гидридов от комнатной до азотной температуры не привело к заметному изменению дифракционных картин. Следовательно, в изученных гидридах не происходит структурных изменений в этом диапазоне температур.

## 3. Обсуждение результатов

Для выяснения вопроса о координации атомов водорода было проведено сравнение интенсивностей структурных максимумов обоих гидридов с рассчитанными для моделей неупорядоченного расположения атомов водорода по октаэдрическим и по тетраэдрическим междуузлиям (в случае упорядочения водорода эти интенсивности изменяются относительно слабо). Результаты показаны на вставках к рис. 1, *b, в*. Нетрудно видеть, что тетраэдрическая модель не дает даже качественного согласия с экспериментом. Следовательно, водород в решетке технеция занимает октаэдрические позиции внедрения.

Октаэдрическая координация водорода в технеции согласуется с обнаруженным ранее [6, 7] переходом от тетраэдрической координации в металлах

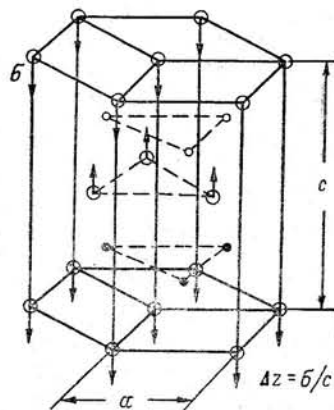


Рис. 2. Элементарные ячейки неупорядоченного (тип  $L'3$ ) и упорядоченного (тип анти- $CdI_2$ ) растворов внедрения состава  $Me_2X$ .

Большими кружками показаны атомы металла, малыми — октаэдрические позиции внедрения. В неупорядоченном состоянии все октаэдры заняты с одинаковой вероятностью; в упорядоченном состоянии половина октаэдров занята (темные кружки), а половина — свободна (светлые кружки);  $\delta$  — смещение атомов металла в сверхструктуре из их позиций в неупорядоченном растворе.

с большим радиусом атомов  $R_m$  к октаэдрической. в металлах с малым  $R_m$  при «критических» значениях  $R_m \approx 1.34—1.37$  Å. Эти значения были установлены на кубических металлах, а для гексагональных металлов с  $R_m$ , близкими к «критическим», информация отсутствовала. У технеция  $R_m=1.37$  Å, и поэтому факт расположения атомов водорода по октаэдрическим позициям внедрения в решетке гидридов технеция означает, что и у металлов с гексагональной компактной решеткой изменение координации водорода происходит примерно при том же «критическом» значении атомного радиуса.

Из типа индексов сверхструктурных рефлексов, наблюдавшихся в  $TcH_{0.45}$ , прямо следует, что в этой сверхструктуре расстояние между базисными слоями атомов водорода равно  $c$ , в то время как в неупорядоченном растворе оно составляет  $c/2$ . Из ряда известных сверхструктур на основе гексагональной компактной решетки такому условию отвечает сверхструктура типа анти-

$CdI_2$ , в которой заполнен каждый второй базисный слой октаэдров (рис. 2). Данная сверхструктура и была выбрана в качестве исходной модели для упорядоченного гидрида  $TcH_{0.45}$ , тем более что его состав близок к идеальной стехиометрии  $Tc_2H$ . Результаты расчета по этой модели приведены в графе 4 таблицы. Как видно из таблицы, полученные значения интенсивностей дифракционных максимумов удовлетворительно согласуются с экспериментальными, особенно при исключении из рассмотрения плохо разрешающихся линий с  $2\theta \geq 90^\circ$ . Расчетные интенсивности сверхструктурных рефлексов (00.1) и (11.1) оказываются, однако, заниженными примерно в 1.5 раза. Это расхождение с экспериментом удастся устранить при учете возможных смещений атомов металла из позиций, занимаемых в гексагональной компактной решетке ( $\frac{2}{3} \frac{1}{3} z, \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$  с  $z=0.25$ ), на величину  $\Delta z=0.01$ ; согласие по остальным пикам

Экспериментальные  $I_{\text{эксп}}$  и рассчитанные  $I_{\text{расч}}$  значения интегральной интенсивности дифракционных максимумов для гидридов технеция

№ линии	HKL	$TcH_{0.45}$			$TcH_{0.69}$		
		$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{расч}}$	$I_{\text{расч}}$ ( $\Delta z = 0.01$ )	$I_{\text{эксп}}$	$I_{\text{расч}}$ (упор.)	$I_{\text{расч}}$ (неупор.)
1	2	3	4	5	6	7	8
1	00.1	6.5	4.3	6.9	—	1.7	0
2	10.0	39.9	36.2	36.2	45.6	43.5	45.0
3	00.2	25.5	28.8	28.3	27.5	29.9	31.0
4	10.1	83.2 *	83.6	81.8	69.8 *	70.2	70.3
5	10.2	5.9	4.8	5.4	—	1.2	1.3
6	00.3	0.5 *	0.5	0	—	0.3	0
7	11.0	16.5	15.0	15.0	9.8	9.4	10.4
8	11.1	3.8	2.2	3.6	—	0.6	0
9	10.3	31.6	34.2	35.0	26.7	28.4	28.5
10	20.0	8.0	10.3	10.3	10.8	12.0	12.4
11	{ 11.2 20.1	100	89.2	87.3	100	85.7	85.3
12	00.4	1.3	3.9	3.6	—	2.5	3.2
13	20.2	0.6	3.2	3.6	—	1.1	1.4
14	11.3	—	1.4	0	—	0.6	0
15	10.4	12.4	18.1	18.9	14.8	20.4	27.0
			$R=12\%$	$R=12\%$ ( $R'=7\%$ )		$R=11\%$ ( $R'=6\%$ )	$R=12\%$ ( $R'=5\%$ )

Примечание. В расчетах использованы тепловые факторы  $B=0.4$  для Tc и 1.3 для H. Звездочками помечены значения  $I_{\text{эксп}}$ , оцененные с учетом вклада отражений от ванадиевой кассеты,  $R$  и  $R'$  — факторы недостоверности;  $R'$  — без учета задних линий, начиная с (20.0).

при этом не ухудшается (см. графу 5 в таблице). Направления смещений атомов металла показаны стрелками на рис. 2.

Таким образом, в  $TcH_{0.45}$  реализуется октаэдрическая сверхструктура типа анти- $CdI_2$  со стехиометрией  $M_2X$  (пространственная группа  $R\bar{3}mI$ , H в 1 (a) 000, Tc в 2 (d)  $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z, \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$  с  $z=0.26$ ), характерная для ряда карбидов и нитридов переходных металлов. Расстояние Tc—H составляет  $2.07 \text{ \AA}$ , что соответствует «радиусу» атомов водорода  $0.70 \text{ \AA}$ . Внедренные атомы в этой сверхструктуре образуют слои, параллельные плотно упакованным слоям металла, причем заполнен каждый второй слой октаэдров. В результате слои атомов металла, разделенные атомами водорода, раздвигаются, а слои, между которыми нет атомов водорода, сближаются. Смещения аналогичной природы и величины мы наблюдали ранее в  $Ta_2D$  [8]. Отметим, что описанный мотив сверхструктуры (заполнение половины октаэдрических слоев) отличает ее от других распространенных сверхструктур внедрения на базе гексагональной компактной решетки (типа  $Mo_2C$  или  $Fe_2N$ ), в которых заполняется часть октаэдров в каждом слое при сохранении периодичности расположения самих слоев.

Для твердого раствора  $TcH_{0.69}$  модели упорядоченного и неупорядоченного расположения атомов водорода предсказывают почти одинаковые интенсивности

большинства линий на нейтронограмме (ср. значения  $I_{расч}$ , приведенные в графах 7 и 8 таблицы), что связано с большим отличием состава гидрида от стехиометрии сверхструктуры. Однако отсутствие на нейтронограмме образца  $TcH_{0.69}$  (рис. 1, в) сверхструктурного пика (00.1) при наличии линий « $\lambda/2$ », которые по расчету должны быть не сильнее его, позволяет сделать вывод об отсутствии упорядочения. Следовательно, область существования сверхструктуры в растворах Tc—H ограничена меньшей концентрацией водорода.

Таким образом, для твердых растворов водорода в технеции в широкой области концентраций характерна октаэдрическая координация атомов внедрения. При составе  $M_2X$  образуется сверхструктура типа анти- $CdI_2$ . По-видимому, это — первый случай образования водородной сверхструктуры внедрения на базе гексагональной компактной металлической решетки. Общность строения гидридов металлов VII группы заключается в том, что они являются растворами внедрения; при этом растворение водорода в марганце приводит к перестройке металлической решетки из кубической в гексагональную, а в технеции и рении исходная гексагональная решетка остается при растворении водорода устойчивой.

Авторы благодарят Ю. А. Булановского, А. И. Рогачева и А. М. Фиогина за помощь в проведении экспериментов.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Барановский Б. В кн.: Водород в металлах. М.: Мир, 1981, т. 2, с. 190—240.
- [2] Понятовский Е. Г., Антонов В. Е., Белаш И. Т. УФН, 1982, т. 137, в. 4, с. 663—705.
- [3] Жебелев В. П., Соменков В. А., Понятовский Е. Г. и др. Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1978, т. 14, № 9, с. 1620—1623.
- [4] Глазков В. П., Головин А. Е., Соменков В. А. и др. ПТЭ, 1974, № 3, с. 47—49.
- [5] Спицын В. И., Антонов В. Е., Балаховский О. А. и др. ДАН СССР, 1981, т. 260, № 1, с. 132—135.
- [6] Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. М.: Изд-во ИАЭ, 1978. 81 с.
- [7] Somenkov V. A., Shil'stein S. Sh. Zs. Physik. Chem. N. F., 1979, Bd 117, S. 125—144.
- [8] Петрунин В. Ф., Соменков В. А., Шильштейн С. Ш., Чертков А. А. Кристаллография, 1970, т. 15, в. 1, с. 171—173.

Поступило в Редакцию  
11 мая 1984 г.