

УДК 548.0:539.2

ПРОДОВА А. В., ГЛАЗКОВ В. П., СОМЕНКОВ В. А.,
ШИЛЬШТЕЙН С. Ш., АНТОНОВ В. Е., ПОНЯТОВСКИЙ Е. Г.НЕЙТРОНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ
ГИДРИДОВ МОЛИБДЕНА, РОДИЯ И НИКЕЛЯ

Введение

Развитие техники сжатия водорода до высоких давлений позволило синтезировать и исследовать гидриды ряда переходных металлов (Mn, Fe, Co, Mo, Tc, Rh, Re), ранее считавшихся негидридообразующими [1, 2]. Рентгеновские исследования показали, что эти гидриды образуются на базе плотнейших упаковок атомов металла — ГПУ или ГЦК. Что же касается расположения атомов водорода, то ввиду относительно небольших количеств вещества, синтезируемого при высоких давлениях (несколько десятков миллиграмм), возможность проведения нейтронографических исследований появилась лишь после создания светосильного многодетекторного нейтронного дифрактометра ДИСК [3]. Результаты нейтронографического исследования структуры гидридов технеция [4] и рения [5] дополнили обнаруженную ранее [6, 7] корреляцию между типом междоузлий, занимаемых атомами водорода в решетке металла, и радиусом атомов металла. Согласно [4–7], в металлах с большим атомным радиусом предпочтительными для водорода являются тетраэдры, в металлах с малым атомным радиусом — октаэдры, и изменение координации происходит при некотором критическом значении атомного радиуса металла $r_{кр} \approx 1,34\text{--}1,40 \text{ \AA}$. Результаты работ [4, 5] содержат указания на то, что для *d*-металлов разных периодов критический радиус не одинаков. Для уточнения этого факта необходимы данные о структуре гидридов молибдена и родия, расположенных в *4d*-периоде и имеющих атомные радиусы, близкие к критическому ($r_{Mo} = 1,39 \text{ \AA}$, $r_{Rh} = 1,34 \text{ \AA}$). Кроме того, в [8, 9] на основе изучения концентрационной зависимости объемных эффектов при растворении водорода в никеле были высказаны предположения о заполнении водородом при концентрациях $H/Ni \geq 1$ тетраэдрических междоузлий в решетке, в то время как атомный радиус никеля заметно меньше критического ($r_{Ni} = 1,24 \text{ \AA}$) и в $NiH_{0,6}$ ранее была установлена октаэдрическая координация атомов водорода [10].

В данной работе с помощью дифракции нейтронов изучена структура гидридов молибдена и родия, а также гидрида никеля предельно большого состава.

Образцы и методика эксперимента

Для приготовления образцов использовали фольги толщиной $\sim 0,05$ мм из очищенного зонной плавкой молибдена и электролитического никеля и порошок родия (40 меш, 99,998% Rh). Насыщение металлов водородом проводили путем выдержки их в течение 8 ч при фиксированных значениях температуры и давления водорода в области образования соответствующих гидридов, согласно T - P_{H_2} -диаграммам, с последующей закалкой под давлением до $\sim 100 \text{ K}$ [2]. При нормальных условиях полученные гидриды были неустойчивы относительно распада на металл и водород; заметное выделение водорода из гидрида молибдена при атмосферном давлении начиналось при $T = 220 \text{ K}$, из гидридов никеля и родия — при $T = 250$ и 180 K . Для предотвращения потери водорода образцы хранили в жидком азоте. Чтобы устранить влияние текстуры на интенсивности дифракционных максимумов, образцы гидридов молибдена и никеля перед нейтронографической съемкой растирали в фарфоровой ступке при температуре жидкого азота. Нейтронограммы снимали при $T = 120 \text{ K}$ с использованием специального азотного криостата, конструкция которого обеспечивала возможность перегрузки образцов в течение 1–2 мин без их отогрева выше 120 K . Вес образцов гидридов молибдена и родия ~ 30 мг, гидрида никеля ~ 150 мг. Продолжительность съемки составляла 15–30 ч, при этом средняя статистическая ошибка не превышала 4–5%.

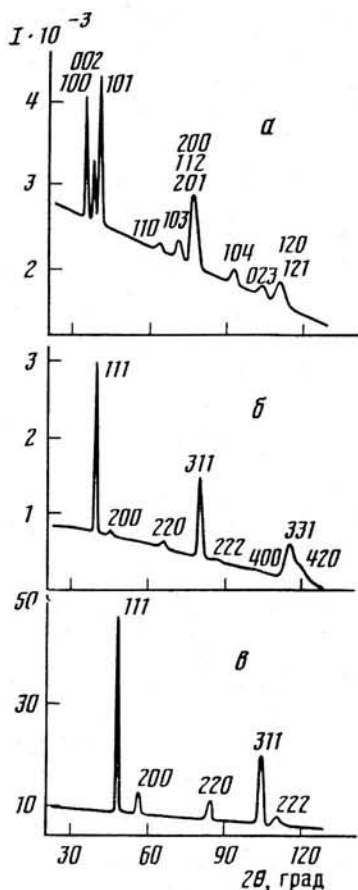
Содержание водорода в образцах определяли с точностью $H/Me = \pm 0,03$ по объему газа, выделившегося при термическом разложении гидридов.

Экспериментальные результаты

1. Гидрид молибдена. Гидрид MoH_x синтезирован при $T = 598 \text{ K}$ и $P_{H_2} = 7 \text{ ГПа}$, по данным объемного анализа $x = 1,19$. На нейтронограмме (рисунок, а) наблюдаются линии, индицирующиеся в ГПУ-ячейке с параметрами $a = 2,937 \pm 0,005 \text{ \AA}$, $c = 4,758 \pm 0,007 \text{ \AA}$, удовлетворяющие согласующимся с рентгеновскими данными

[11]. Следовательно, MoH_x представляет собой твердый раствор внедрения на основе ГПУ-решетки металла.

Для локализации атомов водорода использовали отношение интенсивностей линий (100), (002), (101), которое существенно зависит от типа занятых водородом междоузлий: при составе $\text{MoH}_{1,0}$ для тетраэдрической модели оно составляет 0,5 : 10 : 30, а для октаэдрической — 15,4 : 10 : 17,4. Экспериментальное отношение 16,9 : 10 : 20,5 (таблица) указывает на преимущественное расположение атомов водорода



Нейтронogramмы гидридов молибдена (а), родия (б) и никеля (в), $T=120$ К

$\lambda=1,548$ (а, б); $1,760$ Å (в)

$a=3,740 \pm 0,005$ Å. Экспериментальные значения структурных факторов $|F_{HKL}|$ одинаковы (с точностью до фактора Дебая — Валлера) для всех отражений с четными, а также нечетными HKL . Это означает, что, как и в случае гидрида родия, дифракционная картина описывается всего двумя типами структурных факторов: $b_{N1} + x \cdot b_N$ для четных и $b_{N1} - x \cdot b_N$ для нечетных HKL , т. е. структура принадлежит к типу NaCl. Хорошее согласие с экспериментом в рамках этой структуры получено для эквивалентного состава NiH (таблица). Введение в расчет заполненных водородом тетраэдров или вакансий в металлической подрешетке (что соответствовало бы превышению эквивалентного состава) привело к существенному расхождению с экспериментом. Согласно нейтронографическим данным в гидриде никеля водород находится только в октаэдрах, и гидрид имеет структуру типа NaCl.

Как и в гидриде молибдена, в гидриде никеля состав, получающийся из нейтронографических данных, отличается от состава, определенного методом объемного анализа. Не исключено, что это расхождение может быть связано с примесями неизвестных мелкодисперсных или аморфных гидридов с $H/Me > 1$, которые дают малый вклад в общую картину рассеяния нейтронов. Этот вопрос требует дальнейшего исследования.

Обсуждение результатов

Результаты исследования кристаллической структуры гидридов родия, никеля и молибдена находятся в согласии с общей схемой строения гидридов [6]. На основе ГЦК-металлов при расположении водорода в октаэдрах ожидалось образование

в октаэдрах, что также подтверждается расчетом полной дифракционной картины, при этом минимизация фактора недостоверности $R = \sum |I_o - I_p| / \sum I_o$, по концентрации водорода дает состав гидрида $x = 0,95 \pm 0,05$ (таблица). Поскольку в ГПУ-решетке на атом металла приходится всего один октаэдр, то превышение эквивалентного состава в гидриде $\text{MoH}_{1,19}$ могло бы реализоваться либо за счет частичного заполнения водородом тетраэдрических пустот, либо за счет возникновения вакансий в подрешетке атомов металла. Обе эти возможности были рассмотрены, но привели к заметному ухудшению согласия расчета с экспериментом. Таким образом, согласно нейтронографическим данным гидрид молибдена имеет структуру на основе ГПУ-решетки с полностью заполненными октаэдрическими междоузлиями — структуру типа NiAs.

2. Гидрид родия. Гидрид $\text{RhH}_{1,0}$ синтезирован при $T=623$ К и $P_{H_2}=7$ ГПа. На нейтронограмме (рисунок, б) наблюдаются линии, индицирующиеся в ГЦК-ячейке с параметром $a = 4,01 \pm 0,01$ Å, удовлетворительно согласующимся с рентгеновскими данными [12] и увеличенным по сравнению с параметром ГЦК-ячейки исходного металла ($a=3,803$ Å). Следовательно, гидрид родия является твердым раствором внедрения водорода на базе ГЦК-решетки металла.

Из рисунка, б и таблицы видно, что линии с нечетными индексами HKL в десятки раз интенсивнее линий с четными индексами. Именно такого соотношения интенсивностей следует ожидать в случае заполнения атомами водорода октаэдрических междоузлий в ГЦК-решетке родия, так как амплитуды когерентного рассеяния нейтронов атомами Rh и H противоположны по знаку и близки по абсолютной величине ($b_{Rh} = 0,58 \cdot 10^{-12}$ см, $b_H = -0,374 \cdot 10^{-12}$ см). Рассчитанные в рамках октаэдрической модели интенсивности дифракционных максимумов хорошо согласуются с экспериментальными величинами (таблица), при этом минимизация R -фактора дает состав $\text{RhH}_{0,95 \pm 0,05}$. Гидрид родия имеет структуру типа NaCl.

3. Гидрид никеля. Гидрид NiH_x синтезирован при $T=523$ К и $P_{H_2}=2$ ГПа, по данным объемного анализа $x=1,11$. Линии на нейтронограмме (рисунок, в) индицируются в ГЦК-ячейке с

Экспериментальные и рассчитанные интенсивности дифракционных линий

HKL	MoH			HKL	RhH			NiH		
	$d_0, \text{Å}$	I_0	I_p		$d_0, \text{Å}$	I_0	I_p	$d_0, \text{Å}$	I_0	I_p
100	2,54	56,6	56,7	111	2,32	102,0	100,4	2,17	96,4	93,9
002	2,38	33,5	36,7	200	2,01	5,4	5,0	1,87	13,8	13,3
101	2,25	68,8	63,7	220	1,42	7,6	6,2	1,323	15,9	16,0
102	—	<1,5	0,2	311	1,207	86,6	88,1	1,127	95,5	96,6
110	1,47	6,7	5,0	222	—	≤3,0	3,3	1,080	7,5	9,2
103	1,34	21,6	24,9	400	—	≤3,0	2,5			
200				331	0,918	72,5	74,5			R=2,6%
112	1,243	100,0	99,5	420						
201							R=2,5%			
004	—	<1,5	1,3							
202	—	<1,5	0,0							
104	1,070	19,2	21,4							
203	0,984	18,3	16,6							
210	0,941	51,9	50,7							
211										
			R=5%							

Примечание. В расчетах использованы факторы Дебая — Валлера ($B, \text{Å}^2$): 0,2 для Rh, 0,3 для Mo и Ni, 1,2 для H.

твердых растворов внедрения вплоть до состава MeH (структура типа NaCl). Эта структура реализуется в гидридах родия и никеля. Для твердых растворов на основе ОЦК-металлов с октаэдрическим расположением атомов водорода предсказывалась перестройка решетки и возникновение гексагональной фазы внедрения со структурой типа NiAs. Именно эту структуру имеет гидрид молибдена.

Данные о координации водорода в гидридах молибдена и родия в сочетании с полученными ранее для гидридов рения и технеция [4, 5] позволяют уточнить «критические» атомные радиусы металла, при которых происходит изменение координации атомов водорода от октаэдрической к тетраэдрической: $r_{кр} = 1,34 \text{ Å}$ для 3d-металлов, $r_{кр} = 1,39-1,40 \text{ Å}$ для 4d- и 5d-металлов. Тот факт, что изменение координации происходит в узком диапазоне атомных радиусов металла, указывает на относительное постоянство эффективного размера атома водорода в различных металлических решетках $r_H = 0,55-0,57 \text{ Å}$. Некоторое различие «критических» радиусов для 3d- и 4d-, 5d-металлов свидетельствует в пользу того, что причины изменения координации водорода могут иметь электронную природу.

Авторы благодарят Ю. А. Булановского и В. А. Цилицинского за помощь в проведении экспериментов.

Литература

1. Барановский Б. // Водород в металлах. М.: Мир, 1981. Т. 2. С. 190.
2. Ponyatovsky E. G., Antonov V. E., Belash I. T. // Problems in solid state physics/E Prokhorov A. M., Prokhorov A. S. Moscow: Mir, 1984. P. 109.
3. Наумов И. В., Глазков В. П., Иродова А. В. и др. Нейтронные дифрактометры с многодетекторными суперпозиционными системами регистрации и возможности их применения. Препринт № 4204. М.: ИАЭ, 1985. 25 с.
4. Глазков В. П., Иродова А. В., Соменков В. А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 3261.
5. Shilstein S. Sh., Glazkov V. P., Irodova A. V. et al. // Z. Phys. Chem. N. F. 1985. В. 146. S. 129. Abstr. of Intern. Sympos. Hydrogen in Metals. Belfast: Northern Ireland, 1985. P. 116.
6. Соменков В. А., Шильштейн С. Ш. Фазовые превращения водорода в металлах. М.: Изд-во ИАЭ, 1978. 81 с.
7. Somenkov V. A., Shilstein S. Sh. // Z. Phys. Chem. N. F. 1979. В. 117. S. 125.
8. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 233. С. 1114.
9. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Понятовский Е. Г. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 278. С. 892.
10. Жебелев В. П., Соменков В. А., Понятовский Е. Г. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1978. Т. 14. С. 1620.
11. Белаш И. Т., Антонов В. Е., Понятовский Е. Г. // Докл. АН СССР. 1977. Т. 235. С. 379.
12. Антонов В. Е., Белаш И. Т., Дегтярева В. Ф., Понятовский Е. Г. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. С. 342.

Поступила в редакцию
11.XII.1986