

## ПЕРЕХОД ВОДОРОДА В ОКТАЭДРИЧЕСКИЕ ПОЗИЦИИ РШЕТКИ В СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ ФАЗЕ ГИДРИДА ТИТАНА

*А.И.Колесников, В.К.Федотов, И.Натканец<sup>1)</sup>,  
С.Хабрыло<sup>1)</sup>, И.О.Башкин, Е.Г.Понятовский*

В сверхпроводящей метастабильной  $\epsilon$ -фазе  $TiH_{0,71}$  методом неупругого рассеяния нейтронов (НРН) обнаружено, что водород занимает преимущественно октаэдрические (О) междоузлия в металлической решетке. В  $\delta$ -фазе этого гидрида водород находится в тетраэдрических (Т) положениях.

До недавнего времени появление или значительное увеличение температуры перехода  $T_K$  в сверхпроводящее состояние чистых металлов при гидрировании было обнаружено только в системе Pd – H и в  $Th_4H_{15}$  (см. <sup>1)</sup>), а также в метастабильных пленках  $\alpha$ -фаз  $TiH_x$ ,  $ZrH_x$  и  $HfH_x$  <sup>2</sup>, полученных имплантацией водорода при низкой температуре. Фононный спектр этих сверхпроводящих гидридов подробно изучен только для  $PdH_x$ . Для гидридов Ti и Zr спектры НРН исследовались на равновесных  $\alpha$ -фазах, не переходящих в сверхпроводящее состояние <sup>2,3</sup>.

В <sup>4</sup> сообщалось о получении закалкой под давлением метастабильной  $\epsilon$ -фазы  $TiH_x$ , являющейся сверхпроводником с  $T_K = 4,2$  К при  $x = 0,71$  и  $T_K = 2,6$  К при  $x = 0,85$ . При отогреве до 110 К  $\epsilon$ -фаза, обладающая ромбической структурой, превращается в ГЦТ  $\delta$ -фазу <sup>5</sup>, не переходящую в сверхпроводящее состояние до  $T = 2$  К. Известно, что Ti имеет  $T_K = 0,4$  К <sup>6</sup>.

В <sup>5</sup> рентгенографически установлено, что превращение  $\epsilon$ -фазы  $TiH_{0,71}$  в  $\delta$ -фазу сопровождается значительным увеличением атомного объема. Это позволило авторам <sup>5</sup> предположить возможность изменения позиций атомов водорода (О  $\rightarrow$  Т) в металлической подрешетке при фазовом переходе  $\epsilon \rightarrow \delta$ .

В настоящей работе измерены спектры НРН в  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фазах гидрида титана  $TiH_{0,71}$ . Образец состоял из сорока таблеток диаметром 6,7 мм и толщиной 1 мм каждая. Вес образца 6,4 г.

<sup>1)</sup> Лаборатория нейтронной физики, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна.

пропускание для нейтронов с длиной волны  $1,08 \text{ \AA}$  составляло  $\sim 72\%$ .  $\epsilon$ -фазу получали следующим образом: сжатие образца до давлений  $P \cong 60$  кбар, нагрев до  $T = 620 \text{ K}$ , закалка до температуры жидкого азота за время  $\sim 20$  сек и разгрузка до атмосферного давления. Хранение и все промежуточные процедуры с образцом  $\epsilon$ -фазы проводили в жидком азоте.  $\delta$ -фазу получали нагревом до  $T \cong 310 \text{ K}$ .

Эксперименты по НРН были проведены на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, г. Дубна) на спектрометре обратной геометрии КДСОГ-М<sup>7</sup> при температурах  $40 \text{ K}$  ( $\epsilon$ -фаза) и  $90 \text{ K}$  ( $\delta$ -фаза). Углы рассеяния нейтронов  $70, 90, 110$  и  $130^\circ$  в условиях съемки на отражение. После вычитания фона спектры для разных углов суммировались. Полученные результаты, представленные на рис. 1, нормированы к одному времени измерений. Энергия регистрируемых нейтронов составляла  $4,9 \text{ мэВ}$ , область переданных энергий  $20 \div 500 \text{ мэВ}$ . Для контроля однофазности состава исследуемых образцов одновременно с НРН производилось измерение дифракции нейтронов на углы  $30, 50, 70$  и  $90^\circ$ .

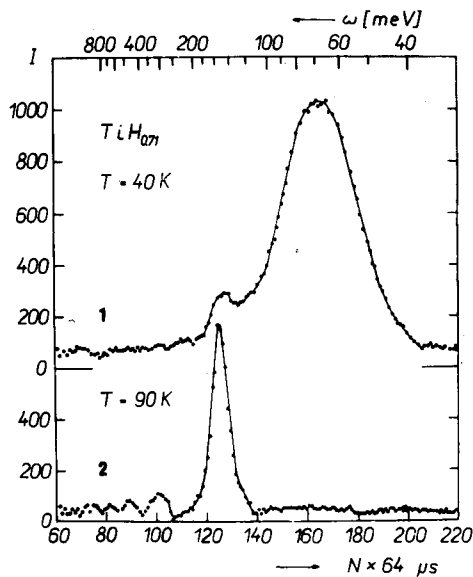


Рис. 1. Спектры НРН  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фаз  $\text{TiH}_{0,71}$  (1 и 2, соответственно)

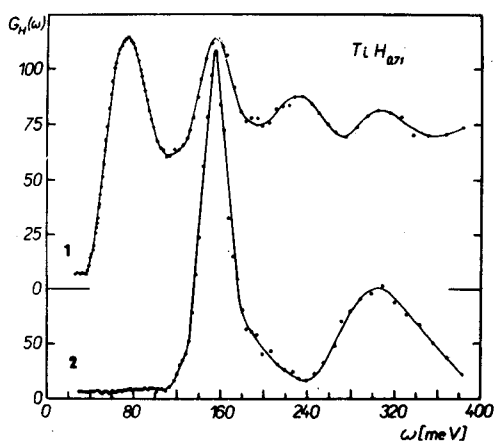


Рис. 2. Обобщенная функция распределения частот  $G_H(\omega)$  в области оптических колебаний для  $\epsilon$ - и  $\delta$ -фаз  $\text{TiH}_{0,71}$  (1, 2, соответственно)

На рис. 2 приведены функции взвешенной плотности колебательных состояний  $G_H(\omega)$ <sup>8</sup> для исследуемых фаз. Положения и полуширины основных пиков (в мэВ) следующие:  $\epsilon$ -фаза —  $\omega_1 = 75 \pm 2,5$ ;  $\Delta_1 = 44 \pm 4$ ;  $\omega_2 = 156 \pm 3$ ,  $\Delta_2 = 45 \pm 13$ ;  $\omega_3 = 229 \pm 5$ ,  $\Delta_3 = 49 \pm 15$ ;  $\delta$ -фаза —  $\omega_1 = 154,5 \pm 1$ ,  $\Delta_1 = 27 \pm 1$ ,  $\omega_2 = 309,5 \pm 2$ ,  $\Delta_2 = 87 \pm 2$ ;  $\omega_3 = 464,5 \pm 5$ ,  $\Delta_3 = 91 \pm 5$ .

Пик  $\omega_1$  в  $\epsilon$ -фазе обусловлен колебаниями водорода в О-позициях решетки металла. Анализ полуширины и интенсивности пика  $\omega_2$  приводит нас к заключению, что некоторый вклад в этот пик могут вносить колебания атомов водорода в Т-положениях. Вместе с тем полуширина  $\Delta_1$  существенно больше аппаратного разрешения, что указывает на сильную дисперсию колебаний водорода в О-положениях. Следует также учесть влияние искажения решетки на ширину этого пика.

В  $\delta$ -фазе наблюдаемые пики обусловлены колебаниями водорода в Т-положениях (соответственно первая, вторая и третья гармоники). Для этой фазы выполняется условие гармонического приближения  $\omega_1 = \omega_2/2 = \omega_3/3$ . Положение пика  $\omega_2$  в  $\epsilon$ -фазе и  $\omega_1$  для  $\delta$ -фазы в пределах погрешности совпадает, т.е. расстояния Ti — H в Т-позициях для этих фаз, по-видимому, близки.

Частота оптических фононов в  $\delta$ -фазе оказалась несколько больше, чем частоты колебаний водорода в Т-позициях  $\gamma$ -фаз  $\text{TiH}_x$  ( $x = 1,3 \div 2,0$ ), которые по данным разных авторов (см. <sup>1</sup>) лежат в пределах  $\omega_1 = 129 \div 149 \text{ мэВ}$  и  $\omega_2 = 280 \div 283 \text{ мэВ}$ .

Таким образом, нами установлено, что в метастабильной сверхпроводящей  $\epsilon$ -фазе системы Ti — H водород занимает преимущественно О-положения, а в несверхпроводящей  $\delta$ -фазе — только Т-позиции. Вслед за  $V - H^1$  система Ti — H является вторым объектом, в котором водород может занимать как Т-, так и О-положения в зависимости от фазового состояния.

В отношении корреляции динамических и сверхпроводящих свойств поведение этой системы в области  $\epsilon$ -фазы аналогично ситуации в гидриде палладия, где в фоновом спектре также наблюдается низкочастотный оптический пик с большой дисперсией. Отметим, что сверхпроводимость в Pd — H связывают <sup>1</sup> с большим вкладом оптических колебаний водорода в константу электрон-фононного взаимодействия  $\lambda$ , в то время как в других сверхпроводниках основной вклад в  $\lambda$  вносят акустические фононы.

Для выяснения природы сверхпроводимости  $\epsilon$ -фазы гидрида титана необходима дополнительная информация о низкочастотной части фононного спектра и электронных свойствах.

Авторы благодарят В.Г.Глебовского и его сотрудников за вакуумный переплав титана.

#### Литература

1. Гельд П.В., Рябов Р.А., Мохрачева Л.П. Водород и физические свойства металлов и сплавов, М.: Наука, 1985.
2. Hempelmann R., Richter D., Stritzker B. J. Phys. F: Met. Phys., 1982, 12, 79.
3. Khoda-Bakhsh R., Ross D.K. J. Phys. F: Met. Phys., 1982, 12, 15.
4. Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Дегтярева В.Ф., Ращупкин В.И., Баркалов О.И., Аксенов Ю.А. ФТТ, 1985, 27, 3446.
5. Дегтярева В.Ф., Башкин И.О., Могилянский Д.Н., Понятовский Е.Г. ФТТ, 1986, 28, 1698.
6. Вонсовский С.В., Изюмов Ю.А., Курмаев Э.З. Сверхпроводимость переходных металлов, их сплавов и соединений, М.: Наука, 1977.
7. Балука Г., Белушкин А.В., Брагин С.И., Залески Т., Ишмухамедов М.З., Натканец И., Олеярчик В., Павелчик Я. Спектрометр обратной геометрии КДСОГ-М на реакторе ИБР-2. ОИЯИ, P13-84-242, Дубна, 1984.
8. Изюмов Ю.А., Черноплеков Н.А. Нейтронная спектроскопия, М.: Энергоатомиздат, 1983.

Поступила в редакцию  
30 апреля 1986 г.

Институт физики твердого тела  
Академии наук СССР

После переработки  
24 сентября 1986 г.