

ЛОКАЛЬНОЕ ОКРУЖЕНИЕ И ЭЛЕКТРОННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРИМЕСИ В МЕТАСТАБИЛЬНЫХ СПЛАВАХ: ЯГР СПЕКТРЫ ^{57}Fe В $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x$

*И.Л.Корсунский, В.В.Ломоносов, Ю.Ф.Пажин,
Ю.В.Пермяков, П.Ф.Самарин, М.И.Кацнельсон,
А.В.Трефилов*

Исследованы ЯГР спектры ^{57}Fe в $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($5 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 0,2$) при температурах $T = 295$ К, 100 К, 77 К, 4,2 К. Показано, что локальное окружение Fe в метастабильных фазах не коррелирует с дальним кристаллическим порядком (фрустрация). Обсуждается связь локальных искажений с изменением электронного состояния примеси и аномалиями свойств титановых сплавов.

В последнее время, в связи с большими успехами в исследовании спиновых и обычных стекол, резко возрос интерес к изучению метастабильных неравновесных систем ^{1,2}. Интересный класс таких систем составляют закаленные сплавы на основе титана ³, которые, несмотря на кристаллическую структуру, обладают рядом особенностей, типичных для металлических стекол, в частности, проявление двухуровневых систем (ДУС) в низкотемпературных свойствах ^{4,5}. Эти сплавы демонстрируют также ряд аномалий электронных ⁶ и решеточных ⁷ свойств, из которых наиболее необычной является гигантское поглощение микроволнового электромагнитного поля ⁸. В настоящей работе, с целью детального изучения состояния примесей в метастабильных сплавах $\text{Ti}_{1-x}\text{Fe}_x$, проведены измерения ЯГР спектров на тех же образцах, которые использовались в работах ^{7,8}.

Методика приготовления и аттестации образцов (в интервале $5 \cdot 10^{-4} \leq x \leq 0,2$) описана в работах ^{7,9}. В частности, рентгеноструктурный анализ показал ГПУ(α) структуру образцов с $x \leq 0,04$ и ОЦК(β) структуру для $x \geq 0,048$. Методика измерений ЯГР спектров и обработки описаны в ⁹. В отличие от ⁹, измерения проводились при температурах образца 295 К, 100 К, 77 К, 4,2 К (источник находился при комнатной температуре), исследован случай малых $x \approx 5 \cdot 10^{-4}$ и предложена более адекватная обработка результатов.

Некоторые из измеренных спектров представлены на рис. 1. При $x \approx 5 \cdot 10^{-4}$ (что меньше предела равновесной растворимости, $x_p \sim 10^{-3}$ в α -Ti) спектр хорошо аппроксимируется синглетом (или слабо расщепленным дублетом), в согласии с ¹⁰ (α -линия). При $x \geq 0,08$ наилучшую аппроксимацию дает дублет (далее называемый β -дублетом), в соответствии с ^{11,12}. Оказалось, что спектр в α -фазе ($0,02 \leq x \leq 0,04$) описывается практически таким же дублетом (дублетом с теми же параметрами). В области "критических" концентраций, $0,05 \leq x \leq 0,07$, где целый ряд электронных (сопротивление, магнитная восприимчивость, магнетосопротивление и т.д.) и решеточных (модули упругости, затухание звука, твердость и т.д.)

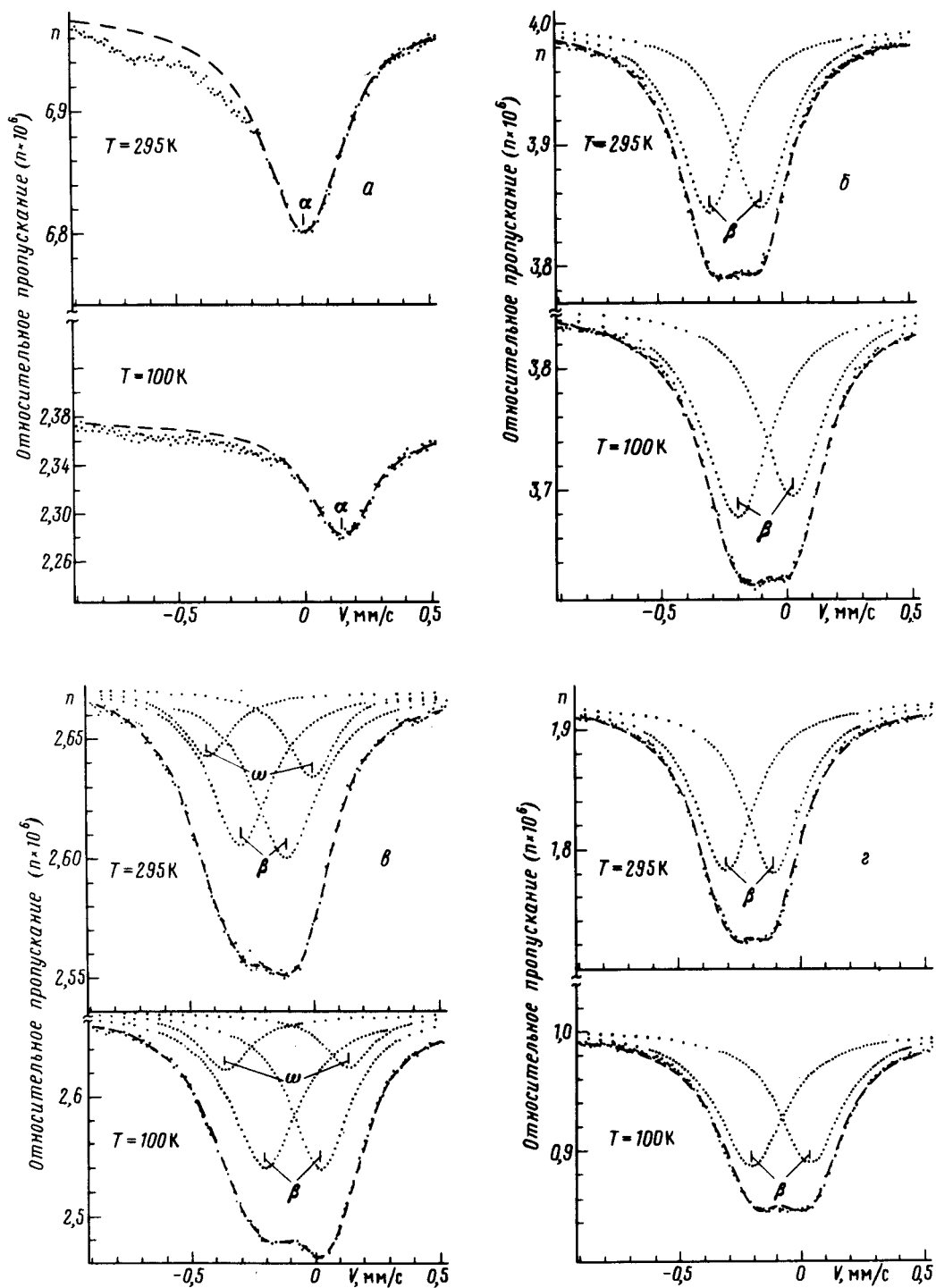


Рис. 1. Мессбауэровские спектры $Ti_{1-x}Fe_x$: а) — $x = 0,0005$, б) — $x = 0,029$, в) — $x = 0,048$, г) — $x = 0,101$, измеренные при двух температурах

свойств испытывают резкие аномалии ⁶⁻⁸, наилучшее описание достигается двумя дублетами — β -дублетом и дополнительным дублетом, соответствующим, по-видимому, появлению при этих x какой-то второй фазы. Сравнение с результатами ¹¹ и данные о метастабильных фазах в титановых сплавах ³ позволяют предположительно отождествить ее с ω -фазой, а новый

дублет назвать ω -дублетом. На рис. 2. представлены концентрационные зависимости параметров этих дублетов. Как видно из рис. 2, до $25 \div 30\%$ примесей Fe при $x \approx 0,06$ находится в ω -фазе. Температурные зависимости параметров β -дублета приведены на рис. 3 (ср. с ¹³).

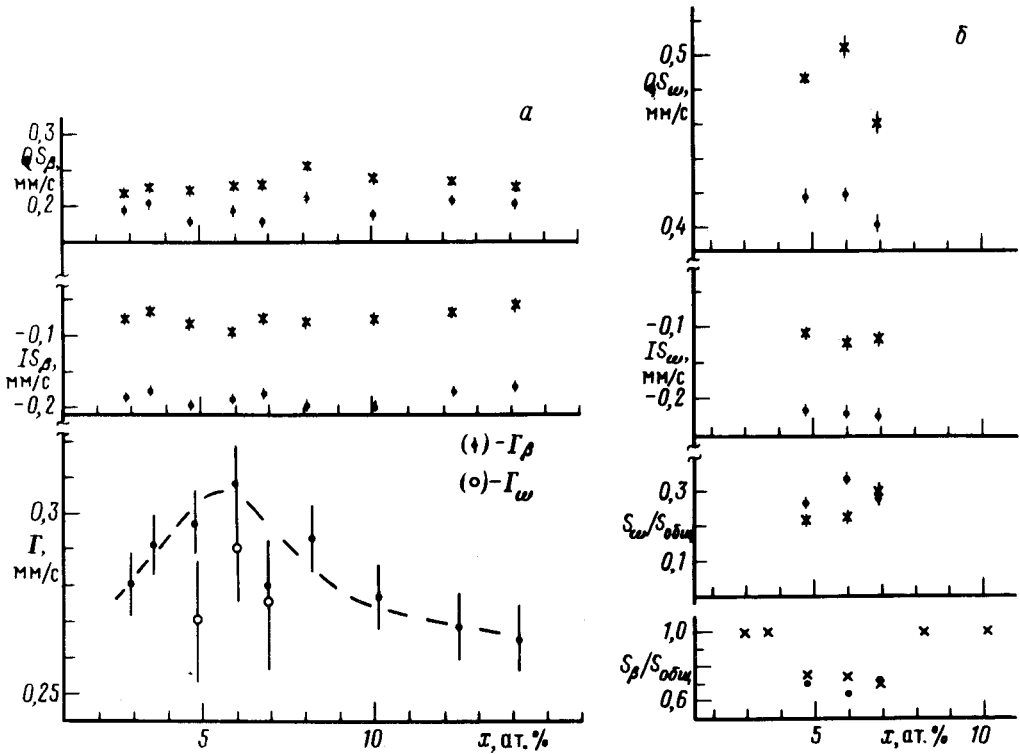


Рис. 2. а), б) – концентрационные зависимости для β - и ω -фаз соответственно: квадрупольных расщеплений (QS_{β} , QS_{ω}), изомерных сдвигов (IS_{β} , IS_{ω}), ширин (Γ_{β} , Γ_{ω}) и площадей линий (S_{β} , S_{ω}) при температурах $T = 100$ К (x) и $T = 295$ К (v); (v) – изомерный сдвиг для интерметаллида TiFe (см. ¹¹); квадрупольное расщепление и изомерный сдвиг для концентрации $x = 0,0005$ при температуре $T = 295$ К соответственно составляют: $QS_{\alpha} = 0,1$ мм/с и $IS_{\alpha} = -0,01$ мм/с относительно α -Fe

Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что симметрия локального окружения и электронное состояние примеси железа резко изменяются при переходе от равновесного α -твердого раствора ($x \lesssim 5 \cdot 10^{-4}$) к неравновесной метастабильной α' -фазе ³ ($x \gtrsim x_p$). Значения квадрупольного расщепления, $QS_{\beta}(x)$, и изомерного сдвига, $IS_{\beta}(x)$, иллюстрирующие это утверждение, приведены на рис. 2. Отметим, что с ростом x эти изменения малы и плавны, почти не реагируя даже на α - β -переход ($x \approx 0,04 \div 0,05$). Наличие β -дублета с $QS_{\beta}(x)$, слабо зависящим от x свидетельствует о нарушении кубической симметрии локального окружения железа в β -фазе (точнее $\beta + \omega$ -фазе), а сравнение спектров с $x \approx 0,02 \div 0,03$ и с $x \gtrsim 0,08$ доказывает близость такого окружения в α' - и β -фазах. Это окружение существенно отличается (QS велико) и от окружения в не искаженной ГПУ структуре (α -линия, см. рис. 1).

Отсутствие заметной зависимости $IS_{\beta}(x)$ (см. рис. 2) подтверждает гипотезу об "автономности" электронной примесной подсистемы, предложенную в ⁶ (отсутствие заметного перераспределения электронов между Ti и Fe при $x \gtrsim x_p$). Вместе с тем результаты по $IS_{\beta}(x)$ определяют область (по концентрации) такой автономности, а результаты по $QS_{\beta}(x)$ свидетельствуют об "автономности структурного состояния" примесей Fe (в смысле независимости

локального окружения от типа дальнего кристаллического порядка). Можно думать (см. рис. 2), что эти два факта взаимосвязаны и при переходе через предел равновесной растворимости происходит изменение электронной структуры примеси с одновременным локальным искажением решетки (типа эффекта Яна—Теллера или локализованного полярона). В этом смысле состояние примеси является "фрустрированным" ² (ближний порядок не коррелирует с дальним). Наличие таких фрустраций, по-видимому, является общей чертой метастабильных кристаллических сплавов. Возможная предпосылка появления локальных искажений состоит в энергетической невыгодности замещения Ti на Fe в обеих идеальных структурах. Так, согласно микроскопическому расчету в ¹⁴, эта невыгодность составляет около $4,5 \cdot 10^3$ К для ГПУ и $2,5 \cdot 10^3$ К для ОЦК фаз, соответственно. Так как локальное искажение может произойти не единственным образом, предлагаемая картина дает микроскопическое обоснование факту существования ДУС в кристаллических титановых сплавах ^{4,5} и в других метастабильных системах, например, Zr—Nb ¹⁵.

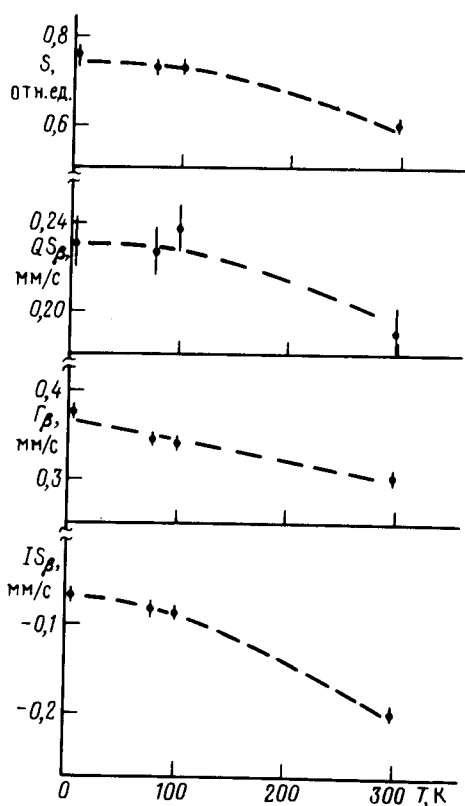


Рис. 3. Температурная зависимость площади линий ($S_{\text{общ}}$), квадрупольного расщепления (QS_{β}), ширины линий (Γ_{β}) и изомерного сдвига (IS_{β}) для $Ti_{1-x}Fe_x$ при $x = 0,101$

Возможно еще одной особенностью экспериментально наблюдаемых ЯГР спектров является слабая асимметрия β -дублета (см. рис. 1). Нельзя исключить ее тривиальное происхождение (малую примесь другой фазы). Если все же считать ее "внутренним" свойством, эта асимметрия могла быть следствием эффекта Блюма ¹⁶ — флуктуаций QS с частотой $\nu \gg \Gamma$ (Γ — ширина линии). Обнаружение поглощения мощности микроволнового электромагнитного поля при $\nu \sim 10$ ГГц и $x \approx 0,06 \div 0,07$ в ⁸ делает предположение о наличии таких характерных частот естественным. Можно думать, что ДУС описанного выше типа обладают дипольными моментами, взаимодействие которых в условиях ослабленного электронного экранирования ^{7,8} и приводит в конечном счете к поглощению, наблюдаемому в ⁸. Так как, судя по полученным ЯГР спектрам, локальные иска-

жения и их динамика (если ее связывать с асимметрией дублета) сохраняются при понижении температуры вплоть до $T = 4,2$ К, то и эффект ⁸, наблюдавшийся при комнатной температуре, должен, по-видимому, наблюдаться и при низких температурах. Было бы очень интересно проверить это экспериментально. Совпадение области обнаружения эффекта в ⁸ с областью появления ω -дублета заставляет также поставить вопрос о возможной взаимосвязи его наблюдения с возникновением ω -фазы или с межфазными границами.

Таким образом, применение "локального" метода к исследованию примесной подсистемы в метастабильных сплавах оказалось весьма информативным. Представляет большой интерес исследовать состояние титановой подсистемы, скажем, с помощью метода ЯКР.

Авторы благодарят С.Т.Беляева и С.В.Вонсовского за интерес к работе и поддержку, а А.С.Щербакова за предоставление слитков для приготовления образцов.

Литература

1. *Jäckle J.* Rep. Prog. Phys., 1986, **49**, 171; *Phillips W.A.* Rep. Prog. Phys., 1987, **50**, 1657.
2. *Rammal R. et al.* Rev. Mod. Phys., 1986, **58**, 764.
3. *Коллингз Е.В.* Физическое металловедение титановых сплавов. М.: Металлургия, 1988.
4. *Chandrasekhar B.S. et al.* Sol. Stat. Comm., 1982, **42**, 419.
5. *Валулин Э.Г. и др.* ФММ, 1985, **60**, 499.
6. *Katsnelson M.I., Shcherbakov A.S.* Phil. Mag. B, 1982, **46**, 357; J. Phys. C, 1986, **19**, 1573.
7. *Щербаков А.С. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1986, **44**, 393.
8. *Щербаков А.С. и др.* Письма в ЖЭТФ, 1987, **46**, 367.
9. *Корсунский И.А. и др.* Препринт ИФМ УрО АН СССР № 88/7, Свердловск, 1988.
10. *Rupp G.* Z.Phys., 1970, **230**, 265.
11. *Stapel M.M. et al.* J. Appl. Phys., 1976, **47**, 6.
12. *Da Silva E.G. et al.* J. Appl. Phys., 1985, **57**, 1063.
13. *Khan D.C., Nair N.V.* Hyperfine Interactions, 1986, **28**, 1001.
14. *Антропов В.И. и др.* ФММ, 1989, **68**, № 3, в печати.
15. *Lou L.F.* Sol. St. Comm., 1976, **19**, 335.
16. *Blume M., Tjon J.A.* Phys. Rev., 1968, **165**, 446; 456.

Институт физики металлов
Уральского отделения Академии наук СССР

Институт атомной энергии им. И.В.Курчатова

Поступила в редакцию
12 июля 1989 г.