

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

M 80

На правах рукописи

МОРОЗОВ СЕРГЕЙ ИВАНОВИЧ

УДК 539.2

**Исследования примесных колебаний
атомов внедрения в цирконии и титане
методом неупругого рассеяния
медленных нейтронов**

[01.04.01. — экспериментальная физика]

*Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук*

Дубна — 1989

Работа выполнена в ордена Октябрьской Революции и ордена Трудового Красного Знамени Физико-энергетическом институте.

Научный руководитель: кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
СУМИН В. В.

Официальные
оппоненты: доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
АКСЕНОВ В. Л.,
доктор физико-математических наук,
старший научный сотрудник
ЗЕМЛЯНОВ М. Г.

Ведущее предприятие: Институт физики твердого тела, АН СССР,
г. Черноголовка, Московской области

Защита состоится « 16 » ноября . . . 1989 года в 10⁰⁰ час.
на заседании Специализированного Совета Д 047.01.05 при Лаборатории
нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного
института ядерных исследований (г. Дубна, Московской области).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан « 13 » октября . 1989 г.

Ученый секретарь
Специализированного совета

Ю. В. ТАРАН

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

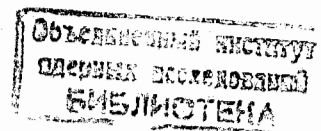
Актуальность темы. Фундаментальные исследования динамики решетки твердых растворов и фаз внедрения переходных металлов с кислородом, азотом и углеродом непосредственно связаны с прикладными задачами. Особое значение имеют вопросы изучения взаимодействия кислорода с металлами в связи с широким применением в различных отраслях техники новых материалов с разнообразными физическими, химическими и механическими свойствами (жаропрочные и термостойкие материалы, полупроводниковые соединения и т.д.), в комплексе которых кислород играет как положительную, так и отрицательную роль.

В связи с вышесказанным представляет несомненный интерес изучение динамики твердых растворов внедрения на основе таких конструкционных и реакторных материалов, как цирконий и титан.

Наиболее полную информацию о динамике кристаллической решетки дает метод неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН). Исследования систем с примесями внедрения методом НРН позволяют получить информацию о локализации примеси в решетке металла, о силе взаимодействия примесь-матрица и примесь-примесь. Для систем с примесями могут исследоваться эффекты искажения решеток и локальные изменения в электронной структуре.

Экспериментальные исследования систем металл-примесь внедрения методом НРН велись до недавнего времени в основном по гидридам металлов. В то же время растворы р-элементов внедрения (кислород, азот, углерод) в кристаллических решетках переходных металлов изучены слабо. Такие сплавы существенно отличаются от растворов с s-элементами внедрения (водород, дейтерий, тритий). Различия в поведении этих классов примесных атомов в металлической матрице следует из существенного различия строения электронных оболочек, зарядового состояния примесей, а также разного соотношения размеров октаэдрических и тетраэдрических междоузлий, в которые помещаются внедренные атомы, с атомными размерами этих элементов.

В ряду задач, связанных с изучением систем с примесями внедрения, чрезвычайно важными являются также исследования многокомпонентных сплавов типа $Me-X-H(D)$, где X - p-элемент внедрения. Наличие в $Me-H$ примеси X может существенно влиять на структурные и динамические характеристики сплава, в частности



приводит к захвату водорода на внедренных атомах O, N и C. В свою очередь водород, захваченный в металлах, может обуславливать такие важные механические явления, как, например, охрупчивание металлов.

Понимание сложного комплекса свойств сплавов внедрения Me - X и Me - X - H требует знания микроскопических характеристик взаимодействия Me - X, Me - H, X - X, H - H и X - H. Эти вопросы могут быть прямо адресованы исследованиям колебательных состояний в системах Me - X и Me - X - H методом НРМ. В связи с этим основной задачей данной работы являлось исследование характеристик примесных колебаний в зависимости от концентрации внедренных атомов, влияния матрицы на динамику примеси, влияние р-элементов внедрения на динамику водородных атомов в твердых растворах на основе Zr и Ti.

Цель работы заключалась в получении следующей информации:

- 1) установлении зависимости энергетических характеристик примесных колебаний от концентрации внедренных атомов;
- 2) получении зависимости константы силового взаимодействия металл-примесь от межатомного расстояния Me - X;
- 3) выявлении наличия корреляции между искажениями кристаллической решетки сплавов внедрения и шириной зоны примесных колебаний;
- 4) определении влияния р-элементов внедрения на локализацию водорода и энергии его колебаний в тройных сплавах Me - X - H.

Научная новизна исследований, составляющих основное содержание диссертации, заключается в следующем:

- впервые получены методом НРМ данные по динамике кристаллической решетки сплавов Zr-O и Ti-O с содержанием кислорода от 4 ат. % до 30 ат. %. Во всех системах наблюдались трехкратно вырожденные примесные колебания в соответствии с O_h симметрией октаэдрической позиции (OII) в ГПУ решетках Zr и Ti /1-5/;
- впервые получена зависимость частоты колебаний примесных атомов в сплавах с р-элементами внедрения от расстояния металл-примесь. Из экспериментальных данных извлечена информация о силовом взаимодействии металл-примесь в сплавах (Zr, Ti)-(O, N) с учетом колебаний атомов матрицы и построена зависимость константы силового взаимодействия от параметра размерного несоответствия

между атомом примеси и величиной междоузельной поры, в которую он помещается. Построенная зависимость использована для определения параметров отталкивательной части эффективного парного потенциала взаимодействия металл-примесь в сплавах (Zr, Ti)-(O, N) /2,3/;

- впервые в сплавах с р-элементами внедрения построена зависимость собственной ширины примесной зоны от концентрации примеси. Проанализированы вклады вносимые в ширину примесного уровня неоднородной статической дисторсией и несимметричностью междоузельной поры в ГПУ решетке. /1,2/;

- впервые в сплавах внедрения с ГПУ решеткой (TiO_x) наблюдались целевые колебания, обусловленные динамикой квазимолекулы, состоящей из легкого атома внедрения и его ближайшего окружения /5,6/;

- впервые проведены измерения примесных колебаний кислорода и водорода в сплавах TiO_{0.04}H_{0.02}, TiO_{0.12}H_{0.04} и TiO_{0.33}H_{0.07} /6,7/. Из энергетического положения пика, отвечающего примесным колебаниям водорода, сделан вывод о локализации его в октаэдрических позициях α-Ti при концентрации кислорода ≥ 12 ат. %. Вывод подтвержден нейтронографическими исследованиями дейтерированных образцов Ti-O-D /8/. Спектроскопические исследования сплавов Ti-N-H также указывают на локализацию водорода в OII /9/;

- впервые из данных по спектрам НРМ сплавов Ti-O-H и фазового анализа нейтронограмм был сделан вывод о стабилизации водорода в α-фазе Ti только при достаточно большом (≥ 12 ат. %) количестве кислорода в сплаве TiO_xH_y. При меньшем содержании кислорода в образцах выпадает гидридная фаза /10,11/;

- впервые обнаружена сверхпроводимость, возникающая в Ti₂O при легировании сплава водородом, связанная с локализацией водорода в октаэдрических междоузлиях решетки металла /12/;

- впервые проведены измерения спектров НРМ сплавов ZrO_{0.03}H_{0.01} и ZrO_{0.15}H_{0.09} при T = 293K и T = 80K. Спектроскопически и нейтронографически показано, что водород в исследованных сплавах локализован в позициях с тетраэдрической координацией. Высказано предположение о том, что при комнатной температуре и ниже водород в сплавах Zr-O находится преимущественно в гидридной фазе при содержании кислорода ≤ 5 ат. % /11/;

- проведены экспериментальные измерения торсионных колебаний

в аммониевых солях NH_4Cl и NH_4F на спектрометре ДИИ-ИМ при температуре $T = 90K$ с целью определения полуширины функции разрешения установки ΔE_R при передаче энергии $\epsilon = 48$ мэВ и $\epsilon \approx 30$ мэВ. Вычислены значения ΔE_R для различных режимов работы спектрометра ДИИ-ИМ / 13 /.

Научная и практическая ценность. Полученные в настоящей работе результаты по энергетическим характеристикам примесных колебаний в твердых растворах внедрения с ППУ решеткой и динамике кристаллической решетки таких сплавов в целом являются существенно новой информацией о микроскопических свойствах переходных металлов с р-, а также р- и s-элементами внедрения.

На примере переходных металлов IV группы экспериментально установлены основные закономерности формирования полосы примесных колебаний в сплавах Me-X с существенно локализованными X2p электронными состояниями ($X = O, N$).

Получены данные о различной локализации s-элементов внедрения в сплавах Zr и Ti с р-элементами внедрения и стабилизации α -фазы по металлической подрешетке в системах Me-H в присутствии р-элементов внедрения.

Обнаружена сверхпроводимость в тройной системе Ti-O-H, что подтвердило предположение /10,11/ о связи сверхпроводящих свойств с позицией локализации водорода. Это свидетельствует о существенном вкладе оптических фононов в электрон-фононное взаимодействие в системах Me-H.

Практическое значение работы заключается в получении информации о силовом взаимодействии металл-примесь внедрения (O, N, H) в реакторных и конструкционных материалах циркония и титане, необходимой для построения эффективного потенциала взаимодействия металл-примесь и, следовательно, расчета кинетических, термодинамических и механических свойств этих материалов, а также в получении информации о локализации водорода, его растворимости и стабилизации фаз необходимой для более полного понимания процессов взаимодействия примесей внедрения различных типов (р- и s-элементов), в частности захвата водорода на примесных ловушках, что связано с такими практически важными задачами, как, например, водородное охрупчивание материалов.

Результаты работы могут быть использованы при построении микроскопической теории межатомного взаимодействия в сплавах внедрения.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на Рабочем совещании по использованию рассеяния нейтронов в физике твердого тела (Гатчина, 1983), на XII Совещании по координации научно-исследовательских работ, выполненных с использованием исследовательских реакторов (Томск, 1984), на VIII Всесоюзном совещании по использованию нейтронов в исследованиях по физике твердого тела (Юмала, 1985 г.), на Рабочем совещании по исследованиям конденсированных сред на реакторе ИБР-2 (Дубна, 1984, 1985, 1987гг).

По материалам диссертации опубликовано 13 работ.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Работа изложена на 194 страницах машинописного текста, включая 35 рисунков, 14 таблиц и список литературы из 128 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении кратко излагается актуальность, сформулирована постановка задачи исследования. Обоснован выбор объектов исследования и метода решения поставленной задачи. Определены научная новизна и основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе дан обзор работ по структуре исследуемых сплавов Zr-O и Ti-O и тройных систем (Zr, Ti)-X-H, поскольку плодотворное исследование динамики кристаллической решетки, в частности сплавов внедрения, невозможно без достоверного знания структуры исследуемого объекта. Рассмотрены вопросы локализации примесных атомов, их упорядочения, локальных искажений, образования кластеров примесных атомов и т.д.

В обзоре также изложены вопросы образования локализованных состояний при введении в кристалл легкой примеси, приводятся и обсуждаются основные результаты имеющихся в настоящее время экспериментальных исследований динамики примесей внедрения в твердых растворах Me-X и Me-X-H методом НРМ.

Как следует из обзора, экспериментальное изучение характеристик локальных колебаний (ЛК) образующихся при введении в кристалл легкой примеси и впервые рассмотренных Дифшицем еще в 1942г., в настоящее время является тонким и уникальным инструментом исследования фундаментальных вопросов физики твердого тела. В свою очередь, для металлических сплавов внедрения изменен метод НРМ поз-

воляет изучить локализацию примесных состояний в решетке, силовое взаимодействие $Me-X$ и $X-X$.

Имеющиеся данные по НРН сплавами внедрения $(V, Nb)-(O, N)$ позволили определить константы силового взаимодействия металл-внедренный атом в приближении изолированной примеси. Однако, недостаток экспериментальных данных по динамике р-примесей в переходных металлах у группы, их малая растворимость в α -фаза, низкая статистическая точность результатов по высокочастотным модам и отсутствие надежных экспериментальных данных по локальным смещениям не позволили установить функциональных закономерностей энергетических характеристик примесных зон в системах межатоминого расстояния и концентрации примеси.

Анализ литературных данных по структуре тройных сплавов MeX_2N_2 свидетельствует, что поведение S-элемента в них не универсально. Его локализации в тетраэдрической позиции (ТП) и или октаэдрической (ОП) могут зависеть как от конкретного р-элемента, так и от концентрации последнего, а также условий термообработки сплавов.

Динамика переходных металлов с р- и S-элементами внедрения практически не изучалась. В настоящее время имеется всего несколько работ по динамике водорода в переходных металлах в присутствии O и N. В них было продемонстрировано, что неупругое рассеяние нейтронов является мощным методом в исследовании взаимодействия разнородных примесей на атомной уровне.

Метод НРН оказывается в ряде случаев чрезвычайно чувствительным к структурным и динамическим особенностям водородосодержащих систем. Систематическое исследование методом НРН в сочетании с другими методами позволят, по-видимому, решить вопросы о закономерностях взаимодействия атомов внедрения и металла в такого рода системах.

Вторая глава посвящена описанию экспериментальных время-пролетных установок ДИИ-1М и КДСОГ-М, на которых получены основные результаты, вошедшие в настоящую работу, рассматриваются вопросы экспериментального метода и обработки данных, расчета вкладов многофононных процессов. Изложены методы экспериментального определения функции разрешения спектрометра ДИИ-1М, методы приготовления образцов и их качественного и количественного анализа. Приводится информация о структуре конкретных исследованных образцов.

В первом разделе рассмотрены схемы спектрометров и дан их сравнительный анализ. Спектрометр ДИИ-1М, установленный на реакторе ИБР-30, является универсальным прибором, позволяющим проводить исследования динамики конденсированных сред в широком диапазоне начальных энергий нейтронов 3 ± 300 мэВ при различных температурах образца от 1,2 до 750К как со сбросом, так и с приобретением энергии нейтронов в зависимости от условий эксперимента. Для исследования примесных колебаний сплавов внедрения наиболее оптимальным является проведение экспериментов с уничтожением фононов. Это однако, накладывает ограничения на исследования при низких температурах из-за фактора заселенности $\beta = [1 - \exp(-\epsilon/kT)]^{-1}$ ($\epsilon = E_0 - E$, где E_0 и E - энергии до и после рассеяния нейтронов), входящего в формулу для сечения рассеяния нейтронов.

При примерно равной разрешающей способности установок ДИИ-1М и КДСОГ-М, последний спектрометр, установленный на пучке реактора ИБР-2, заметно более светосильная установка, позволяющая проводить сравнительный анализ спектров НРН, полученных в данном цикле в адекватных условиях при разных температурах или образцов с различным содержанием примесных атомов. Это существенно повышает качество получаемой информации. Вместе с тем, исследование кристаллов с малым содержанием неводородных примесей затруднено из-за низкого отношения эффект/фон в области передач энергии $\epsilon > 50$ мэВ.

В связи с этим, исследования безводородных образцов системы Zr-O и, частично, Ti-O проводились при комнатной температуре на спектрометре ДИИ-1М. Спектрометр обратной геометрии КДСОГ-М оказывается наиболее оптимальным при низкотемпературных исследованиях ($\beta \approx 1$ при $\epsilon \gg kT$). Поэтому те эксперименты, в которых требовались измерения при различных температурах, проводились на спектрометре КДСОГ-М. В частности, на этом приборе получено большинство результатов по тройным системам.

Во втором разделе главы П рассматривается вопрос учета разрешающей способности прибора. Как правило, вклад в наблюдаемые ширины пиков в спектре НРН значителен и поэтому для вычисления собственных ширин, в частности примесных колебаний в твердых растворах внедрения (ТРВ), требуется знать функцию разрешения с хорошей точностью. Для этого на спектрометре ДИИ-1М были измерены спектры НРН галогенидов аммония NH_4Cl и NH_4F при $T = 90K$. Из полученных торсионных и оптических колебаний экспериментально определено-

на полуширина функции разрешения спектрометра при различных начальных энергиях для передач энергии $\epsilon = 48$ мэВ и $\epsilon = 30$ мэВ. Сравнение результатов показали хорошее согласие с расчетами из данных по упругому рассеянию.

В третьем разделе описано приготовление образцов, анализ и условия экспериментов. Методом плавления в аргонно-дуговой печи приготовлены все исследуемые образцы $Me-O,N$, проведена их термообработка и всесторонние исследования: определен состав методом взвешивания, активационного анализа и по параметру решеток, методом вакуумного плавления и вакуумной экстракции определено содержание посторонних примесей внедрения, количество которых не превышает десятых долей атомных процентов. Водородосодержащие образцы приготовлены путем насыщения из газовой фазы.

Проведен рентгеноструктурный и нейтронографический анализ образцов. Определены параметры кристаллических решеток и фазовый состав образцов. Для всех образцов определена степень упорядочения по кислороду, занимающему ОП ГПУ решетки.

В следующем разделе изложена методика получения экспериментальных результатов по неупругому рассеянию нейтронов и их первичная обработка. Поскольку для компонентов исследуемых сплавов составляющая когерентного сечения рассеяния является определяющей, проведен анализ корректности вычисления обобщенного спектра частот атомов примеси в некогерентном приближении. Показано, что условия некогерентного приближения хорошо выполняются как по радиусу взаимодействия, так и по временам столкновений.

Описан алгоритм обработки спектров НРН до уровня обобщенного спектра частот с введением поправок на ослабление потока падающих и однократно рассеянных нейтронов, пропускания нейтронводов, эффективности детекторов, с учетом рассеяния на материалах контейнера (криостата).

В последнем разделе главы II описан алгоритм и проведены модельные расчеты многофонного рассеяния (МФР) в трехкомпонентных сплавах $Me-X-N$. Показано, что вклад МФ-процессов от рассеяния на атомах матрицы при выбранных в работе экспериментальных условиях относительно мал и в двухкомпонентных системах может быть учтен прямо вычитанием спектров НРН MeX_2-Me . МФР на подрешетке атомов X также не велико и проявляется главным образом в не-большой асимметрии низкочастотного крыла N -колебания (в случае

трехкомпонентной системы). Основной и наиболее существенный вклад МФ-процессов связан с одновременным рождением (поглощением) нескольких фононов в спектре колебаний атомов водорода. Учет МФР приводит к незначительному изменению в положении "водородных" особенностей на $\sim 2\%$. Изменения в ширине оказываются существенными и составляют $\sim 25\%$ при $T = 293K$.

В третьей главе приведены результаты исследования методом НРН сплавов переходных металлов IV группы Zr и Ti с р-элементами внедрения и дан анализ влияния концентрации примесных атомов и их сорта (размера) на динамику решетки твердых растворов, энергетические характеристики спектра колебаний атомов кислорода и азота.

Введение в решетку металла легкой примеси внедрения, жестко связанной с ближайшими к ней атомами матрицы, может, в принципе, приводить к трем эффектам - образованию локальных колебаний, связанных с движением легкой примеси относительно остальных атомов, образованию резонансных или щелевых колебаний, связанных с колебаниями квазимолекулы, состоящей из атомов ближайшего к примеси окружения, и изменению в спектре частот атомов матрицы, в частности - сдвигу граничной частоты сплошного спектра колебаний решетки атомов матрицы.

На рис. 1 и 2 показаны спектры НРН сплавов ZrO_x и TiO_x с $x = 0 + 30$ ат.%, т.е. во всей области существования α -твердых растворов. Проведенный в гл. II и III диссертации анализ показал, что данные спектры отражают все особенности спектра колебаний решетки твердых растворов. В спектрах НРН можно выделить три области: рассеяние нейтронов на колебаниях атомов матрицы в области передач энергии $0 < \epsilon \leq \epsilon_r$ (ϵ_r - граничная частота колебаний сплошного спектра колебаний атомов матрицы, которой отвечает энергия $25 + 29$ мэВ в случае ZrO_x и $35 + 40$ мэВ в случае TiO_x), область примесных колебаний $\epsilon \approx \epsilon_{np}$, связанная с рассеянием, главным образом, на атомах кислорода и область щели между ϵ_r и ϵ_{np} .

Анализ концентрационных изменений области $0 < \epsilon \leq \epsilon_r$ дан в разделе III. I. Введение атомов кислорода в цирконий и титан приводит к существенной перестройке спектра колебаний атомов матрицы при концентрации примесей > 5 ат.%. Границы спектров сдвигаются в область больших частот на $\sim 15\%$ при предельных концентрациях.

Деформация спектра колебаний атомов матрицы связана с изменением взаимодействия Me-Me. Можно выделить три основных вклада в изменение этого взаимодействия - сжатия за счет дилатации решетки, ужесточение решетки за счет дополнительного жесткого силового центра и, наконец, изменение взаимодействия Me-Me за счет изменения в электронной структуре сплава.

Первый вклад в изучаемых сплавах, по-видимому, незначителен, поскольку увеличение расстояний Me-Me составляет ~ 0,8% и ~ 2% для ZrO_x и TiO_x соответственно при введении ~ 30 ат.% кислорода. Последний вклад может иметь любой знак. Поскольку в эксперименте наблюдается существенное ужесточение спектров, то разделение второго и третьего вклада проблематично. Не разделяя эти вклады можно попытаться описать закономерность сдвига граничной частоты спектра матрицы при увеличении содержания примеси в приближении среднего поля.

В приближении среднего поля изменение средней константы связи Me-Me можно представить в виде $\bar{\Phi}_{MeX_c} = \bar{\Phi}_{Me} + c \cdot f$, где $\bar{\Phi}_{Me}$ - средняя силовая постоянная Me-Me в чистом металле, а f - константа связи Me-X. Исходя из этого в случае образования в сплаве ДК с O_h симметрией можно описать сдвиг граничной частоты в дебаевском приближении формулой

$$\omega_r^2 = \omega_{r_0}^2 + 1.7 \cdot c \cdot \frac{m}{2M+m} \cdot \omega_\lambda^2 \quad (I)$$

где ω_r - граничная частота сплошного спектра колебаний атомов матрицы в сплаве MeX_c ; ω_{r_0} - граничная частота чистого металла; ω_λ и m - локальная частота и масса легкой примеси X. Расчеты по формуле (I) показали, что ужесточение спектров сплавов ZrO_c и TiO_c хорошо описывается в приближении среднего поля.

В разделе III.2 рассматриваются вопросы образования и наблюдения щелевых колебаний в сплавах внедрения. В области щели $\epsilon_r < \epsilon < \epsilon_p$ в спектре НРН сплавов $Zr-O$ не наблюдается образования каких либо особенностей, за исключением только, может быть, изменения формы граници спектра колебаний матрицы в сплаве $ZrO_{0.41}$. Напротив, в спектрах НРН сплавов $Ti-O$ в области щели наблюдается очень незначительная по интенсивности особенность $\epsilon \approx 40$ мэВ.

Отщепленные колебания в виде граничной частоты сплошного спектра наблюдались ранее методом НРН в ОИК фазах внедрения и машинных расчетах ОИК структур с примесями внедрения. Однако, имеющиеся

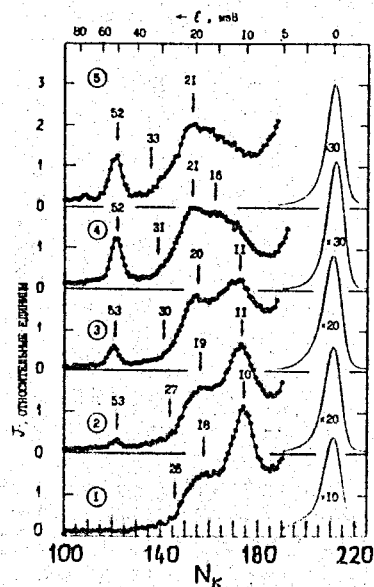
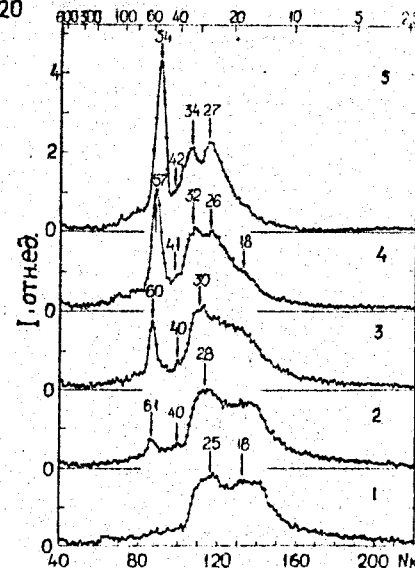


Рис.1. Спектры НРН сплавов ZrO_x . 1- $x=0$, 2- $x=0,05$, 3- $x=0,16$, 4- $x=0,35$, 5- $x=0,41$. Особенности указаны в мэВ. $\epsilon = E_j - E_i$, где E_i и E_j - энергии нейтронов до и после рассеяния. N_k - номер временного канала анализатора.

Рис.2. Спектры НРН сплавов TiO_x . 1- $x=0$, 2- $x=0,04$, 3- $x=0,12$, 4- $x=0,25$, 5- $x=0,5$. $\epsilon = E_i - E_j$ - передача энергии. Положения особенностей указаны в мэВ.



расчеты не позволяют определить положения такого рода особенностей и условия их проявления в других системах. Поэтому желательно иметь хотя бы оценку положения целевых колебаний.

Такую оценку легко получить в квазимолекулярном приближении в одномерном кристалле. Обобщая ее на случай трехмерного дебаевского кристалла можно получить:

$$\omega_{\text{ц}}^2 = 0.9\omega_r^2 + \frac{m}{2M+m} \cdot \omega_{\lambda}^2 \quad (2)$$

Оценка по формуле (2) дает хорошее совпадение экспериментальных данных и расчета в системе Ti-O. В случае Zr-O эффект оказывается на границе сплошного спектра и практически не проявляется. Оценка для V-O дает $\epsilon \approx 45$ мэВ, что находится в прекрасном согласии с экспериментом.

Из (2) видно, что для проявления такого рода целевых колебаний, с одной стороны, необходимо, чтобы константа связи была достаточно большой $f_1 \geq 2\phi_1$ (ϕ_1 - константа связи Me-Me), с другой стороны, отношение m/M не должно быть слишком маленьким. Оптимальные условия наблюдения локализованных колебаний атомов матрицы в шели между ϵ_r и $\epsilon_{\text{пр}}$ можно представить в виде $f_1/\phi_1 \approx 10m/M$

В третьем разделе гл. III из спектров НРН сплавов (Zr, Ti)-O получены парциальные спектры частот кислорода, извлечены параметры примесных полос, рассмотрена их структура и проанализирована зависимость частот колебаний, примесных атомов от радиуса междоузельной позиции.

Наиболее прямую информацию о силовом взаимодействии примесью-матрица можно извлечь из анализа энергетических характеристик примесных колебаний. В гл. II был сделан вывод о том, что р-элементы внедрения вносят вклад, главным образом, в высокочастотную часть спектра колебаний. На спектрах НРН особенности, отвечающие примесным колебаниям кислорода наблюдаются при передачах энергии $\epsilon_{\text{пр}} \approx 52$ мэВ (ZrO_x) и $\epsilon_{\text{пр}} = 54 + 60$ мэВ (TiO_x). В области $\epsilon_{\text{пр}}$ спектр НРН был обработан до уровня функции $\Theta(\epsilon)$:

$$\Theta(\epsilon) = \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} \cdot \left(\frac{E_i}{E_f}\right)^{1/2} \cdot \frac{\epsilon [\exp(\epsilon/kT) - 1]}{(E_f - 2\sqrt{E_i E_f} \cos\varphi + E_i)} \quad (3)$$

где $d^2\sigma/d\Omega d\epsilon$ - дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов; $\epsilon = E_f - E_i$; E_i и E_f - энергия падающих на образец и рассеянных на угол φ нейтронов соответственно.

Полагая, что средний квадрат векторов поляризации не зависит

от энергии в области $\epsilon_{\text{пр}}$, а атомы кислорода, как показано в гл. II диссертации, колеблется главным образом с оптических частотами $\sim \epsilon_{\text{пр}}$, можно считать, что $\Theta(\epsilon)$ прямо пропорциональна парциальному (обобщенному) спектру частот кислородных атомов, поскольку в узкой области примесной зоны можно пренебречь энергетической зависимостью фактора Дебая-Валлера.

Структура примесных полос соответствует O_h симметрии ближайшего окружения. Интенсивность пиков прямо пропорциональна концентрации примеси. Полученные результаты свидетельствуют о локальном характере примесных колебаний, что подтверждается совокупностью структурных данных (Higabayashi M., e.a., 1974) и квантовохимических расчетов (Ivanovsky A.L., e.a., 1988).

Как видно из рис. 1 и 2, положения максимумов в циркониевых сплавах остаются практически неизменными при увеличении содержания кислорода, в то же время в системе Ti-O наблюдается существенная концентрационная зависимость частоты колебаний атомов внедрения. Результаты обработки парциальных спектров частот примесных атомов $\Theta(\epsilon)$ методом наименьших квадратов приведены в табл. I. Там же приведены данные для сплавов (Zr, Ti)-N.

Радиус октаэдра чистого циркония $R_{\text{ок}} = 0,67 \text{ \AA}$. Поэтому кислород с радиусом $0,66 \text{ \AA}$ практически свободно помещается в октаэдрическое междоузлие Zr. В титане же октаэдрическая позиция существенно меньше ($R_{\text{ок}} \approx 0,6 \text{ \AA}$) и, таким образом, отталкивание Ti-O сильнее. Это приводит к большей частоте колебаний кислорода в титановой матрице по сравнению с циркониевой. Релаксация напряжений, возникающих при введении кислорода в Ti, ведет к увеличению параметров решетки по мере роста содержания кислорода, при этом увеличивается характерное расстояние Me-O, что в свою очередь приводит к понижению энергии колебаний атомов внедрения.

На основании экспериментальных данных была построена зависимость энергии колебаний атомов кислорода от радиуса октаэдрической поры $R_{\text{ок}}$, в которую кислород помещается.

Четвертый раздел гл. III посвящен анализу силового взаимодействия металл-примесь в сплавах внедрения (Zr, Ti)-(O, N). Полученные в эксперименте данные по частотам колебаний атомов внедрения в матрицах Zr и Ti позволяют определить параметр силового взаимодействия металл-примесь. Частоты колебаний внедренного атома в симметричном октаэдре трижды вырождены и существенно

определяются нулями знаменателя выражения для функции Грина в области междоузельного атома. Для междоузельного дефекта с массой m и продольной связью f_L с ближайшими соседями можно получить:³

$$\omega_\lambda^2 = \frac{2f_L}{m} [1 + f_L (\hat{G}^{(0)} + \hat{G}_1^{(100)})]^{-1} \quad (4)$$

где $\hat{G}^{(0)}$ и $\hat{G}_1^{(100)}$ - элементы тензора функции Грина идеального кристалла. Для $\omega > \Omega_{max} \equiv \omega_T$ можно пренебречь $\hat{G}_1^{(100)}$ поскольку в этом случае $|\hat{G}_1^{(100)}| \ll |\hat{G}^{(0)}|$. Для вычисления $\hat{G}^{(0)}$ можно воспользоваться разложением при высоких частотах $\omega \gg \Omega_{max}$ ограничиваясь первыми двумя членами разложения получаем простую связь между продольной константой межатомного силового взаимодействия металл-примесь f_L и экспериментально наблюдаемой частотой колебаний примеси внедрения:

$$f_L = M\omega_\lambda^2 \left[\frac{2M+m}{m} + \frac{\langle \omega^2 \rangle}{\omega_\lambda^2} \right]^{-1} \quad (5)$$

Расчет величин f_L для сплавов систем (Zr, Ti) - (O, N) приведен в табл. I. В свою очередь f_L непосредственно выражается через вторую производную парного потенциала взаимодействия металл-примесь $V(r)$. Таким образом, построив зависимость частот колебаний примесных атомов (ПА) от расстояния, можно получить информацию о параметрах парного потенциала взаимодействия.

Изоструктурное строение внешних электронных оболочек атомов Zr и Ti, а также сходство основных физико-химических свойств сплавов внедрения переходных металлов IV группы с р-элементами внедрения позволяют предположить однотипный характер межатомного взаимодействия для всей совокупности систем (Zr, Ti) - (O, N). Поскольку отталкивательная часть потенциала взаимодействия Me-X определяется перекрытием электронных оболочек атомов внедрения и металла, параметры этого потенциала, являющегося функцией расстояния металл-примесь, должны учитывать разный размер атомов металлов и р-примесей. Следовательно, и константа силового взаимодействия р-примесей O и N с цирконием и титаном должна быть монотонной функцией величины $(r - R_M - R_X)$, где r - расстояние металл-примесь, а R_M и R_X - радиус атомов металла и примеси соответственно.

³ См. Лейбфрид Г., Бройар Н. Точечные дефекты в металлах: Пер. с англ. / М.: Мир, 1981.

Таблица I.
Параметры примесных колебаний в сплавах (Zr, Ti) - (O, N).

Образец	ZrO _{0,05}	ZrO _{0,16}	ZrO _{0,35}	ZrO _{0,41}	TiO _{0,04}	TiO _{0,12}	TiO _{0,25}	TiO _{0,5}	ZrN _{0,3}	TiN _{0,2}
$h\nu$, мэВ энергия колебаний	52,7 ±0,5	52,6 ±0,4	51,8 ±0,3	52,3 ±0,3	60,5 ±0,7	59,9 ±0,5	56,8 ±0,4	54,4 ±0,3	62±2	71±2
ΔE_c , мэВ ширина узлов	3,6 ±1,0	4,9 ±0,7	5,3 ±0,5	6,0 ±0,5	6,1 ±1,0	7,1 ±0,8	8,0 ±0,6	8,2 ±0,4	-	-
f_L , 10 ¹¹ дин/см константа связи	7,9 ±0,2	7,8 ±0,1	7,6 ±0,1	7,8 ±0,1	9,8 ±0,3	9,6 ±0,2	8,6 ±0,1	7,9 ±0,1	9,6 ±0,6	12,0 ±0,7
r , Å расстояние металл- примесь	2,268	2,270	2,266	2,276	2,081	2,095	2,119	2,135	2,395	2,099
δr , Å размерное несоответ- ствие.	-0,001	0,002	0,007	-0,004	0,046	0,035	0,017	0,007	0,039	0,088

Действительно, анализ результатов исследований (см. табл. I) показывает, что константы силового взаимодействия $Me-X$ зависят от радиуса октаэдрической позиции $R_{оп}$, в которую помещается ПА и ковалентного радиуса примеси R_X . На основе данных табл. I на рис. 3 построена зависимость приведенной частоты Ω колебаний примеси с единичной массой от величины размерного несоответствия атома внедрения и междоузельной позиции $\delta r = R_X - R_{оп} = R_X + R_M - r$.

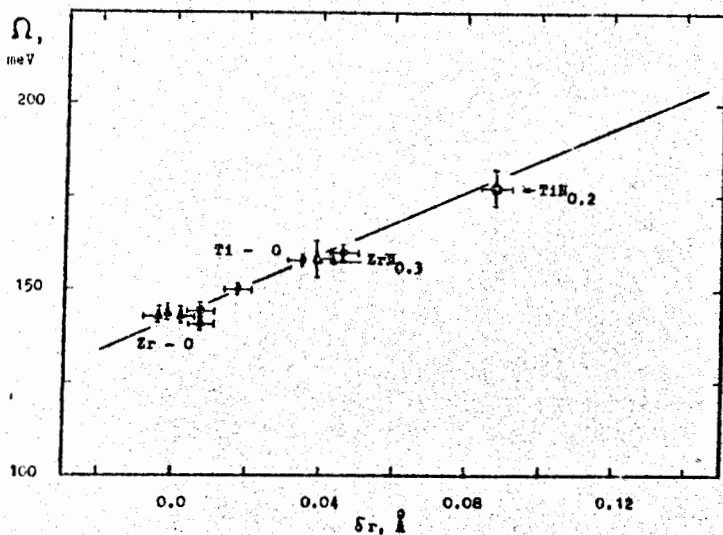


Рис. 3. Зависимость приведенной частоты Ω колебаний атомов внедрения от параметра размерного несоответствия δr

Величина Ω связана с константой центрального взаимодействия металл-примесь f_l и энергией колебаний $\omega_{оА}$ атома с массой m в ОП металлической решетки соотношением

$$\Omega = 0.511 \cdot f_l^{1/2} = \omega_{оА} (m/2)^{1/2} \quad (6)$$

где f_l задается в единицах дин/см, а $\omega_{оА}$, эйнштейновская частота колебаний примеси в "замороженной" решетке, в мэВ.

Как видно из рис. 3, вся совокупность экспериментальных дан-

ных, выраженных в единицах Ω , описывается одной функцией, которую в данной области δr можно аппроксимировать прямой линией $\Omega = \alpha \cdot \delta r + \beta$ с параметрами $\alpha = 427,2$ и $\beta = 142,3$, где δr дается в Å, а Ω - в мэВ.

Таким образом, данные по частотам колебаний атомов O и N в сплавах (Zr, Ti)-(O, N) могут быть описаны с помощью эффективного парного потенциала, отталкивательная часть которого является функцией размерного несоответствия атома внедрения и междоузельной поры, в которую он помещается.

Полученная зависимость $\Omega(\delta r)$ была использована при оценке параметров эффективного парного потенциала взаимодействия в форме Борна-Майера $V(\delta r) = A \cdot \exp(\alpha \cdot \delta r)$. Для всех четырех систем (Zr, Ti)-(O, N) $A = 0,134$ эВ и $\alpha = 6,0\text{Å}^{-1}$. Параметры потенциала $V(r) = B \cdot \exp(-\alpha \cdot r)$, где $B = A \cdot \exp[\alpha(R_M + R_X)]$, для различных твердых растворов связаны между собой через геометрические параметры входящих в сплав атомов и для случая изолированной примеси приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Параметры потенциала Борна-Майера для систем (Zr, Ti)-(O, N) определенные из энергий колебаний атомов внедрения.

Система внедрения	Zr-O	Ti-O	Zr-N	Ti-N
$B, \text{эВ} \cdot 10^4$	10,41	4,49	14,05	6,06
$\alpha, \text{Å}^{-1}$	6,0	6,0	6,0	6,0
$R_M + R_X, \text{Å}$	2,26	2,12	2,31	2,17

С использованием полученных параметров потенциала были оценены частоты оптических колебаний в моонитридах циркония и титана ($\hbar\omega_{расч.}^{опт.} = 63$ мэВ и $\hbar\omega_{расч.}^{опт.} = 72$ мэВ) хорошо согласующиеся с экспериментальными данными (61 ± 2 мэВ и 68 ± 2 мэВ, /9/). Этот факт, по-видимому, не случаен и говорит об общности природы связи Me-X в моонитридах с одной стороны и в соответствующих ТВВ с другой.

Для построения эффективного парного потенциала металл-примесь с учетом сил притяжения необходимо привлечение дополнительной ин-

формации. С другой стороны, многие атомные свойства в значительной степени определяются отталкивательными силами. Обобщения, сделанные для систем внедрения (Zr, Ti)-(O, N) позволяют провести некоторые оценки. В частности, полученные выше результаты были использованы для определения вклада статических и тепловых флуктуаций расстояния металл-примесь в ширину примесного уровня.

Собственные ширины примесных колебаний на половине высоты определялись после описания гауссовскими кривыми методом наименьших квадратов парциальных спектров частот атомов кислорода $\Theta(\epsilon)$ вычитанием полуширины функции разрешения $(\Delta E_c = (\Delta E_H^2 - \Delta E_R^2)^{1/2})$. Результаты приведены в табл. I и на рис. 4. Как видно, характер и масштаб изменения ширины с ростом концентрации примерно одинаков для обеих систем и составляет ~ 2 мэВ в диапазоне концентраций 5 + 30 ат. % кислорода. Однако, в целом ширина полосы колебаний атомов примеси в титановых сплавах больше, чем в циркониевых. Это обстоятельство связано, по-видимому, с тем, что в Ti-O упругое взаимодействие кислород-кислород более существенно в силу разных по характеру и величине искажений, создаваемых вокруг ПА. Сплавы ZrO_x и TiO_x упорядочиваются по кислороду при составах $x \geq 0,15$, что, вероятно, определяет фактическое отсутствие роста ширины примесной зоны при увеличении содержания внедренных атомов > 15 ат. %.

В пятом разделе главы III диссертации проведен анализ основных вкладов приводящих к уширению примесных полос.

Уширение за счет флуктуаций расстояний металл-примесь, связанных с локальными искажениями вокруг внедренного атома в исследуемых системах можно оценить исходя из полученных параметров потенциала взаимодействия Me-X для Zr-O и Ti-O. Представляя частоту ЛК в эйнштейновском приближении, находим:

$$\frac{d\omega}{\omega} = \left[1 + \frac{V''' \cdot r - 6V''/r}{2(V'' + 2V'/r)} \right] \frac{dr}{r} = \gamma_c \frac{dr}{r} \quad (7)$$

Здесь dr - флуктуации расстояния металл-примесь, V' , V'' и V''' первая, вторая и третья производные потенциала $V(r)$; $V'' = f_t$ и $V'/r = f_b$ - константы растяжения и изгиба соответственно. Оценка γ_c дает значения ~ -6 и $\sim -4,5$ для Zr-O и Ti-O соответственно. Величины dr/r в сплавах Ti-O определены из литературных данных (Schoening, P.R.L., e.a., 1965) меняются в

пределах $1 \pm 2\%$. Таким образом, вклад в ширину примесной полосы в сплавах TiO_x за счет неоднородной статической дисторсии составляет $\Delta E_{стат} \approx (4 + 8)$ мэВ. Оценка $\Delta E_{стат}$ в Zr-O заметно меньше ($\sim 1,3$ мэВ). Большой вклад статических флуктуаций в Ti-O по сравнению с Zr-O связан, по-видимому, с большими по величине локальными искажениями, создаваемыми ПА.

Аналогичным способом можно оценить вклад тепловых флуктуаций металлической подрешетки в ширину линии. Оценка верхнего предела такого вклада дает $\Delta E_T \approx 4$ мэВ. Суммарные оценки вкладов $\Delta E_{\phi} = (\Delta E_{стат}^2 + \Delta E_T^2)^{1/2}$ нанесены на рис. 4.

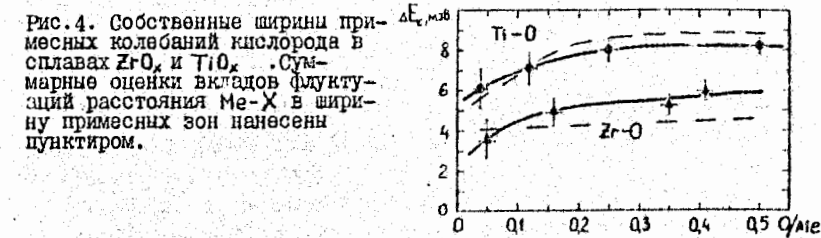


Рис. 4. Собственные ширины примесных колебаний кислорода в сплавах ZrO_x и TiO_x. Суммарные оценки вкладов флуктуаций расстояния Me-X в ширину примесных зон нанесены пунктиром.

Таким образом, оценочные расчеты показали, что собственная ширина примесной зоны и ее концентрационная зависимость в данных сплавах могут быть удовлетворительно объяснены флуктуациями межатомного расстояния Me-X, возникающими вследствие неоднородной статической дисторсии, вызываемой атомами примеси и тепловыми флуктуациями атомов матрицы. По мере увеличения искажений вклад от неоднородной статической дисторсии становится преобладающим.

В четвертой главе приводятся результаты измерений спектров НЯТ тройных систем Zr-(O,N)-H и Ti-(O,N)-H. Исследуется различия в локализации водорода в системах на основе Zr и Ti, особенно "концентрационного" поведения водорода в этих системах. Анализируются условия стабилизации α-фазы в Zr-O-H и Ti-O-H. Рассматривается связь позиции локализации водорода в Ti-O-H с проявлением сверхпроводящих свойств в этой системе.

В первом разделе гл. IV рассматривается колебательный спектр водорода в сплавах Ti-(O,N)-H. На рис. 5 приведена высокочастотная часть спектра ИР сплава Ti_{0.94}N_{0.02}. Измер-

частотный пик с передачей энергии $\xi \approx 60$ мэВ связан с колебаниями атомов кислорода. Спектр колебаний водородных атомов характеризуется наличием двух полос. Как следует из совокупности нейтронных и рентгеновских данных, высокочастотная особенность $\xi_2 \approx 140$ мэВ связана с выпадением в образце $\sim 1\%$ δ -гидрида $TiH_{1.5}$. Следовательно, в отличие от высокотемпературных данных, присутствие в титане 4 ат.% кислорода не приводит к подавлению гидрообразования.

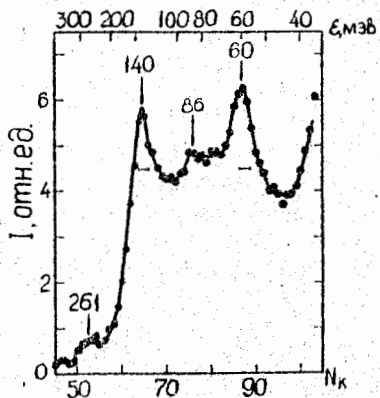


Рис. 5. Высокочастотная часть спектра НРП сплава $Ti_{0.94}H_{0.02}$ отвечающая спектру колебаний атомов внедрения. $\xi = E_i - E_f$ - переданная энергия, N_k - номер канала анализатора. Положения особенностей даны в мэВ.

Максимум $\xi_1 \approx 86$ мэВ связан с колебаниями водорода, локализованного в октаэдрических позициях. Это вывод был подтвержден структурными и динамическими исследованиями образцов с большим содержанием кислорода и водорода.

На рис. 6 показана структура полосы примесных колебаний кислорода и водорода сплава $Ti_{0.12}H_{0.004}$. Как видно, полоса колебаний $\xi \approx 140$ мэВ отсутствует, следовательно, весь водород занимает только октаэдрические междоузлия ППУ решетки Ti .

Дальнейшее увеличение содержания кислорода в твердом растворе $Ti-O-H$ не приводит к качественным изменениям в спектре примесных колебаний. Таким образом, проведенные измерения примесных колебаний в системе $Ti-O-H$ показали, что наличие в металле кислорода больше некоторой критической концентрации (≈ 12 ат.%) приводит к подавлению выпадения гидридной фазы и локализации водорода в ОП. Эти выводы были подтверждены структурными исследова-

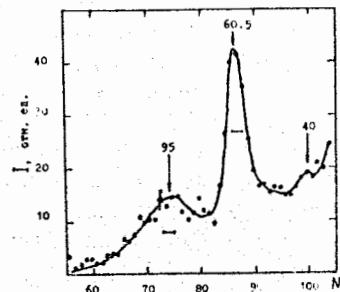


Рис. 6. Структура примесных полос кислорода и водорода в сплаве $Ti_{0.12}H_{0.004}$. Из спектра НРП вычтено рассеяние на чистом титане. Цифрами над стрелками дано положение особенностей в мэВ.

ниями дейтерированного сплава $Ti_6OD_{0.45}$ /8/. Причем нейтронографические данные указывают на наличие $O-D$ пар в базисной плоскости ППУ - структуры.

Исследования методом НРП сплава $TiN_{0.2}H_{0.08}$ показали, что водород в этой системе также занимает ОП ($\xi_n \approx 94$ мэВ./9/). Причиной стабилизации α -фазы и локализации водорода в ОП в $Ti-(O,N)$ системах является, по-видимому, упругое взаимодействие $(O,N)-H$, вызванное локальными искажениями вокруг атома внедрения (O,N) .

Следующий раздел гл. IV посвящен возникновению сверхпроводимости в сплавах $Ti-O-H(D)$. В /10,11/ было высказано предположение о том, что сверхпроводимость систем $Ti-H(D)$ и $Zr-H(D)$, полученных методом низкотемпературной имплантации водорода (Stritzker В., Meyer J.D., 1980) также, как и ξ -фазы TiH_x (Понятовский и др., 1985) связана с состоянием, в котором водород находится в ОП и, по аналогии, что системы $Me-X-H$ могут обладать температурой сверхпроводящего перехода более высокой, чем у исходных Me или $Me-X$, если водород в них локализуется в ОП.

Непосредственная экспериментальная проверка этого предположения подтвердила наличие сверхпроводящего перехода в сплавах $Ti_6OH_{0.73}$ при $T_c \approx 1.1K$ и $Ti_6OD_{0.8}$ при $T_c \approx 0.4K$ /12/. В сплавах с отношением $H(D)/O < 0.7$, а также в безводородных образцах сверхпроводящий переход не наблюдался вплоть до 0,35K.

Сравнение температур сверхпроводящего перехода в Pd-H и системах на основе Ti с энергией колебаний водорода в них показывает, что температура T_c тем выше, чем ниже энергии колебаний водорода в соответствующей решетке, т.е. меньше константы связи Me-H. Это указывает на то, что в Ti-H и Ti-O-H системах повышение T_c по сравнению с чистым Me связано, по-видимому, как и в Pd-H с вкладом оптических фононов в константу λ электрон-фононного взаимодействия ($\lambda_{opt} \propto 1/m < \omega_{opt}^2 >$). В разделе 3 главы IV рассматривается динамика примесей в тройных сплавах внедрения на основе циркония.

В связи с предположением о деформационном характере взаимодействия (O, N)-(H, D) в Ti-(O, N)-(H, D) системах представляло интерес проследить за особенностями динамики примесей внедрения в Zr-(O, N)-(H, D), где поля локальных искажений вокруг примесей внедрения меньше по величине и не носят такой ярко выраженный анизотропный характер. На рис. 7 показана структура полосы примесных колебаний сплава $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ при $T = 293K$ и $T = 80K$.

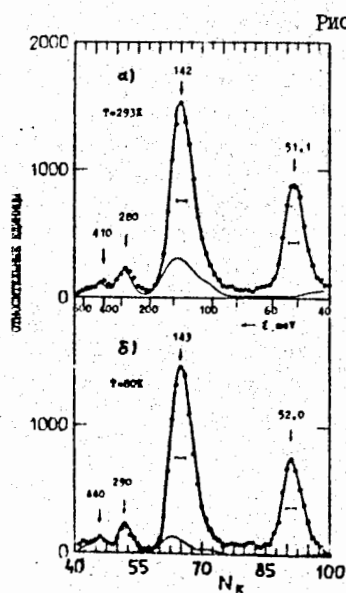


Рис. 7. Спектры НРМ сплава $ZrO_{0.25}H_{0.09}$ в области примесных колебаний, полученные при $T = 293K$ (а) и $T = 80K$ (б). Положения пиков указаны в мэВ. $\xi = E_i - E_f$, E_i и E_f - энергии нейтронов до и после рассеяния. Горизонтальными отрезками показана полуширина разрешения установки. Сплошная линия под спектрами - расчет многофононного рассеяния.

Колебаниями водорода здесь отвечает особенность $\xi \approx 141$ мэВ, что свидетельствует о тетраэдрической координации водорода в данном сплаве. Фазовый анализ образца и структурные нейтронографические исследования дейтерированных сплавов Zr-O-D показывают, что водород в этом сплаве находится в твердом растворе в ППУ решетке металла. При этом α -фаза остается стабильной и при $T = 80K$ /10, 11/. Исследования методом НРМ сплавов Zr-O-H с малым содержанием кислорода позволяют предположить, что в этой системе, как и в Ti-O-H, стабилизация водорода в твердом растворе происходит при концентрации кислорода в цирконии по крайней мере большем, чем 5 ат.%, а структурные исследования дейтерированных сплавов $ZrO_{0.4}D_{0.1}$ (Mukawa S., e.a., 1984) и $ZrO_{0.37}D_{0.1}$ /11/ указывают на наличие притяжения между O и D.

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 (D) ≈ 2 . При этом α -фаза остается стабильной и при низких температурах ($T = 80K$).

Анализ совокупности результатов по влиянию внутренних напряжений за счет внедрения ПА и/или внешнего давления на локализацию водорода в переходных металлах, описанных в гл. IV показывает, что водород может переходить из ТП в ОП при наличии в образце анизотропных деформаций, вызванных либо приложенным давлением, либо ПА (O, N), либо при одновременном воздействии обоих факторов (Yagi E., e.a., 1986). При этом в ОЦК кристаллах, где деформации за счет внедрения ПА велики и анизотропны, переход водорода из ТП в ОП или искаженные ОП может происходить уже при малых концентрациях (O, N) (Carstamjen H.D., 1980).

В случае же плотноупакованных структур локальные искажения вокруг примесного атома X много меньше и при малых концентрациях относительно изотропны. Поэтому, например, в Ti-O-H водород локализуется в ОП только при достаточно больших концентрациях кислорода ≈ 12 ат.%, когда деформационные поля от отдельных атомов внедрения, направленные главным образом вдоль оси с 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(D) стабилизация α -фазы (при концентрации кислорода больше, по крайней мере, ~ 5 ат.%) происходит, вероятно, также в результате деформационного взаимодействия O-H(D). Однако, величина этих деформаций меньше, чем в Ti-O-H(D) и не носит такой ярко выраженный анизотропный характер, в силу чего водород не переходит из ТП в ОП в заметных количествах даже при концентрации ~ 20 ат.% кислорода (см. рис. 7 и /II/).

В связи с этим можно ожидать, что в системе Zr-N-H, где искажения вносимые азотом по-видимому, больше, чем в Zr-O-H за счет большего ковалентного радиуса ($R_N = 0,71 \text{ \AA}$, а $R_O = 0,66 \text{ \AA}$), водород будет локализоваться в ОП. Однако, как показали измерения, проведенные на сплаве $ZrN_{0,3}H_{0,1}$, энергия H-колебаний в этой системе $\hbar\omega \approx 140 \text{ мэВ /9/}$, что свидетельствует о тетраэдрической координации водорода.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Основные результаты изложенной работы состоят в следующем:

I. В рамках развития методики исследования динамики сплавов внедрения на спектрометрах ДИН-1М и КДСОГ-М с помощью неупругого рассеяния медленных нейтронов решены задачи:

а) выработана процедура приготовления и аттестации образцов. Проведен их структурный и фазовый анализ;

б) выполнены экспериментальные измерения и расчеты полуширины функции разрешения временипролетного спектрометра рассеяния медленных нейтронов;

в) отработана методика проведения измерений спектров неупругого рассеяния медленных нейтронов сплавов внедрения двойных (Zr, Ti) - (O, N) и тройных (Zr, Ti) - O - H систем в широком диапазоне концентраций примесных атомов при различных температурах;

г) развита методика извлечения информации об энергетических характеристиках примесных атомов из спектров неупругого рассеяния медленных нейтронов с учетом методических и физических поправок.

3. Проведен анализ концентрационных изменений спектра колебаний атомов матрицы в твердых растворах (Zr, Ti) - O.

Показано, что изменение в сплавах содержания кислорода от 0 до 30 ат.% при неизменной симметрии решетки атомов внедрения, приводит к существенной перестройке спектра колебаний металлической подрешетки. Сдвиг границы сплошного спектра колебаний атомов матрицы в область больших частот в зависимости от концентрации примеси удовлетворительно описывается в приближении среднего поля.

3. Из экспериментальных данных для всех исследованных образцов восстановлен обобщенный спектр частот примесных атомов в оптической области спектра, который описывает энергетическое распределение колебаний атомов внедрения в сплавах выше границы спектра колебаний атомов матрицы. Показано, что форма спектров р- и s-элементов внедрения отражает симметрию ближайшего окружения.

4. Из экспериментальных данных определены константы силового взаимодействия металл-примесь внедрения в приближении продольной связи с ближайшими соседями, учитывающем колебания атомов основного кристалла. Построена зависимость константы силового взаимодействия металл-примесь от расстояния с учетом локальных искажений вокруг примесных атомов. Показано, что совокупность всех данных по межатомному взаимодействию в системах цирконий-кислород, цирконий-азот, титан-кислород и титан-азот может быть описана одной функцией параметра $\delta\Gamma$, отражающего степень размерного несоответствия междоузельной позиции и внедренного атома. Полученная зависимость использована для определения параметров отталкивательной части потенциала взаимодействия металл-примесь.

5. Впервые методом неупругого рассеяния медленных нейтронов в гексагональной структуре сплавов титан-кислород наблюдались щелевые колебания, связанные с колебаниями атомов матрицы окружающих жестко связанных с ними атом внедрения. Показано, что положение полос щелевых колебаний хорошо описывается в квазимолекулярном приближении.

6. Построена зависимость ширины примесного уровня кислорода в цирконии и титане от концентрации. Показано, что при концентрациях более 15 ат.% собственная ширина пика примесного колебания практически перестает зависеть от концентрации. Предполагается, что такой ход зависимости связан с упорядочением атомов кислорода. Отмечается корреляция между величинами локальных искажений, вносимых примесными атомами в решетку матриц циркония, титана,

ванадия и ниобия и значениями относительной ширины примесных уровней.

Выполнены оценки вкладов неоднородной деформации решетки, тепловых колебаний атомов матрицы, а также расщепления в несимметричной конфигурации в ширину локального уровня. Показано, что совокупность названных вкладов в основном определяет наблюдаемую ширину пиков в $(Zr, Ti) - O$ системах.

7. Впервые наблюдалась октаэдрическая координация водорода в α -твердом растворе титан-кислород-водород для различных содержаний кислорода и водорода. Определены энергетические и релаксационные характеристики колебаний водорода в титане в присутствии кислорода. Показано, что водород стабилизируется в октаэдрической позиции гексагональной решетки титана лишь при достаточно высоком содержании в сплаве кислорода (≥ 12 ат.%). При этом структурные данные указывают на образование $O - H(D)$ пар в базисной плоскости $11\bar{1}$ решетки.

8. Экспериментально показано, что введение изотопов водорода и локализация их в октаэдрических междоузлиях приводит к возникновению сверхпроводимости в гексагональных твердых растворах системы $Ti - O$.

9. Измерения методом неупругого рассеяния медленных нейтронов показали, что водород в системе $Zr - O - H$ находится в позиции с тетраэдрической координацией. Спектрометрические измерения позволяют сделать вывод о том, что выпадение гидрида не происходит, по крайней мере, до температуры жидкого азота.

10. Структурными нейтронографическими исследованиями дейтерированных образцов $Zr - O - D$ и $Ti - O - D$ с содержанием кислорода ~ 20 ат. % и дейтерия ~ 10 ат. % подтверждена координация S-атомов внедрения в тетраэдрических и октаэдрических позициях для циркониевых и титановых сплавов соответственно. Показано, что в случае $Ti - O - D$ дейтерий стремится расположиться только в занятом кислородом слое октаэдрических позиций.

Основные результаты, изложенные в диссертации опубликованы в работах:

1. Морозов С.И., Сумин В.В. Исследования динамики решеток и примесных колебаний твердых растворов $Me - (O, N)$ на основе переходных металлов IV группы: Препринт ФЭИ-1859, Обнинск, 1987.
2. Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. Концентрационная зависимость энергии колебаний атомов кислорода в гексагональной решетке циркония и титана // Физ. тв. тела. 1987. Т.29, вып. 6, С.1653-1659.
3. Морозов С.И. Взаимодействие переходных металлов с примесями внедрения в сплавах с гексагональной решеткой: Препринт ФЭИ-1931. Обнинск, 1988.
4. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. Спектр неупругого рассеяния медленных нейтронов сплава $Zr_{0.71}O_{0.29}$ // Физ.тв. тела. 1983. Т.25, вып.10, С.3194-3196.
5. Морозов С.И., Данилкин С.А., Сумин В.В. Примесные колебания в твердом растворе $Ti_{0.84}O_{0.16}$ // Физ. тв. тела. 1984, Т.26, вып. 3, С.909-911.
6. Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. Локальные колебания водорода и кислорода в решетке титана // Физ. тв. тела. 1985. Т.27, вып. 9, С.2751-2754.
7. Белушкин А.В., Морозов С.И., Натканец И., Сумин В.В. Исследования колебательного спектра водорода в твердых растворах титан-кислород методом неупругого рассеяния нейтронов: Сообщения СИЯИ - РИ4-86-41. Дубна, 1986.
8. Сумин В.В., Гадеева Н.В., Морозов С.И. Нейтронографическое изучение локализации дейтерия в сплаве $Ti_2OD_{0.75}$ // Кристаллография. 1987. Т.32, вып.5, С.1275-1277.
9. Сумин В.В., Морозов С.И. Локализация водорода и азота в твердых растворах титана и циркония методом нейтронной спектроскопии // Физ. тв. тела. 1987. Т.63, вып. 6. С.1159-1164.

10. Кречун К.Н., Морозов С.И., Натканец И., Сумин В.В.
Изучение локальных колебаний водорода в твердых растворах
 $Zr-O$ методом неупругого рассеяния нейтронов:
Препринт ОИЯИ - Р14-86-857. Дубна, 1986.
11. Кречун К.Н., Морозов С.И., Натканец И., Сумин В.В.
Изучение локализации и динамики водорода в твердых раство-
рах $Zr-O$ методом неупругого рассеяния нейтронов //
Физ. тв. тела. 1988. Т.30, вып.6, С.2585-2593.
12. Башкин И.О., Малышев В.Ю., Морозов С.И., Сумин В.В.,
Тенлинский В.М., Полятовский Е.Г. Сверхпроводимость,
возникающая в Ti_6O при легировании водородом //
Физ.тв. тела. 1989. Т.31, вып.2, С.240-242.
13. Данилкин С.А., Закуркин В.В., Морозов С.И. Эксперименталь-
ное определение параметров функции разрешения спектрометра
по времени пролета: Препринт ФЭИ-958. Обнинск, 1979.

Подписано к печати 15.08.1989 г. ТТ-02330 Вумага писчая № 1
Формат 60x90 1/16 Усл.п.л. 1,75 Уч.-изд.л. 1,2 Тираж 130 экз.

Отпечатано на ротационной машине "Золотуха" № 150
249020 г.Обнинск Калужской обл.