

СТРУКТУРА χ -ФАЗЫ $\text{TiD}_{0.73}$ И.О.Башкин, А.И.Колесников, Е.Г.Понятовский,
А.М.Балагуров, Г.М.МироноваИнститут физики твердого тела Российской академии наук,
142432, Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступило в Редакцию 3 мая 1995 г.)

В работах [1,2] закалкой после термобарической обработки ($P = 60$ кбар, $T = 620$ К) получена метастабильная сверхпроводящая χ -фаза TiH_x ($x = \text{H/Ti} \gtrsim 0.7$; $T_c = 4.3$ и 5.0 К для гидридов и дейтеридов [3] соответственно), в которой атомы водорода (дейтерия) занимают октаэдрические межузельные позиции в гранецентрированной решетке металла [4-6]. Вследствие большой текстуры образцов χ -фазы [2,6], получаемых после воздействия давления, определение ее структуры было затруднено. В работе [5] сообщалось, что образец имеет структуру, близкую к гранецентрированной тетрагональной (*fct*) с параметрами элементарной ячейки $a = 4.29$ Å и $c = 4.02$ Å, однако в других работах дифракционные спектры лучше описывались в предположении гранецентрированной орторомбической структуры (*fco*, $a = 4.34$ Å, $b = 4.18$ Å, $c = 4.02$ Å [2,6]).

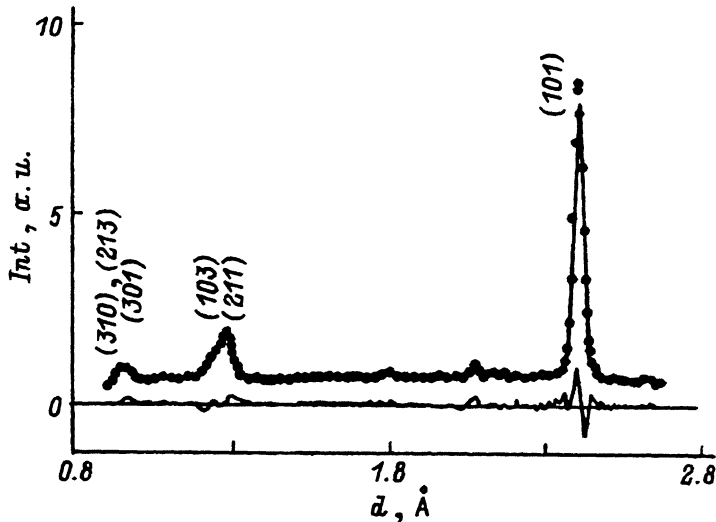
Рентгенографические исследования *in situ* под давлением показали, что фаза высокого давления ζ - $\text{TiH}_{\sim 0.7}$ имеет *fct*-подрешетку титана с параметрами $a = 4.33$ Å и $c = 3.85$ Å [7].

Целью данной работы было получить бестекстурный образец χ -фазы TiD_x и методом дифракции нейтронов определить структуру этой фазы, применив профильный анализ нейтронограммы по методу Ритвельда [8].

Образцы синтезировали реакцией высокочистого титана с газом дейтерия, выделяющимся при нагреве TiD_2 (см., например, [1,2]). Содержание дейтерия, $\text{D/Ti} = 0.73 \pm 0.01$, определяли взвешиванием. Синтезированный дейтерид титана механически измельчили до характерного размера частиц 0.1-0.5 мкм, затем спрессовали образец в виде шести таблеток диаметром 6.7 мм и толщиной 3 мм.

В соответствии с T - P - x -диаграммой [7] χ -фазу получили нагревом образца под давлением 65 ± 5 кбар до $T = 690 \pm 10$ К, выдержкой 20 мин при этой температуре, закалкой до $T \approx 80$ К за 30 с и снятием давления. Хранение и операции с образцом χ -фазы проводили в жидком азоте.

Эксперимент по дифракции нейтронов был проведен на времяпродолжительном дифрактометре ДН-2 [9] на импульсном реакторе ИБР-2 в Лаборатории нейтронной физики им.И.М.Франка (ОИЯИ, г. Дубна). Образец в ванадиевой кассете помещали в гелиевый криостат с кварцевыми окнами, температура измерений $T = 90$ К. Рассеяние нейтронов регистрировали детектором, установленным на угле $2\theta = 150^\circ$.



Нейтроннограмма χ -фазы дейтерида титана $\text{TiD}_{0.73}$, измеренная при $T = 90$ К. Нанесены экспериментальные точки, расчетный профиль и разностная кривая. Индексы приведены для пр. гр. $I4/mmm$. По оси абсцисс — межплоскостные расстояния.

Измеренная нейтроннограмма χ -фазы дейтерида титана после вычитания фона от пустой кассеты в криостате и нормировки на падающий спектр нейтронов показана на рисунке. Дифракционный спектр от χ -фазы $\text{TiD}_{0.73}$ при вращении образца вокруг вертикальной оси в пределах погрешности эксперимента не изменялся, что свидетельствовало об отсутствии текстуры в образце. Поэтому обработку нейтроннограммы провели с помощью программы профильного анализа по методу Ритвельда, адаптированного к особенностям дифрактометра ДН-2 [10].

Вначале расчет был проведен в предположении, что металлическая подрешетка χ -фазы имеет fco -структуру, а атомы дейтерия расположены по октаэдрическим и тетраэдрическим межузельным позициям с вероятностями заселения p_D^0 и p_D^T . Наилучшее согласие экспериментальных и рассчитанных дифракционных спектров после подгонки было достигнуто при следующих структурных параметрах: $a \cong b = 4.225(4)$ Å, $c = 4.010(1)$ Å, $p_D^0 = 0.65(2)$, $p_D^T = 0.00(2)$, со взвешенным и ожидаемым R -факторами, равными $R_w = 0.056$ и $R_p = 0.056$. Это означает, что χ -фаза $\text{TiD}_{0.73}$ имеет тетрагональную подрешетку металла, а дейтерий занимает только октаэдрические межузельные позиции. Однако расчетная величина $p_D^0 = 0.65$ была несколько меньше, чем содержание дейтерия в образце, $x = 0.73$, что могло быть следствием некоторой неопределенности в тепловых параметрах, входящих в структурный фактор при расчетах.

В конечной форме профильный анализ нейтроннограммы от $\chi = \text{TiD}_{0.73}$ провели в предположении fmt -подрешетки металла, зафиксировав заселенность октаэдрических межузельных положений на значении $p_D^0 = 0.73$ ($p_D^T = 0$). Окончательный расчет дал следующие результаты: пространственная группа $F4/mmm$, $a = 4.226(4)$ Å, $c = 4.009(1)$ Å, $c/a = 0.95$, R -факторы равны $R_w = 0.052$ и $R_p = 0.051$. В стандартной установке $a = 2.988$ Å, $c = 4.009$ Å, пространственная группа $I4/mmm$.

Сравнение рассчитанных параметров решетки закаленной χ -фазы со структурными данными для ζ -фазы под давлением [7] показывает равенство их удельных объемов в пределах точности измерений, $V(\chi) = 17.90 \text{ \AA}^3/\text{at.Ti}$ и $V(\zeta) = 18.05 \text{ \AA}^3/\text{at.Ti}$. Но величины тетрагональности, $c/a = 0.95$ и 0.89 для χ - и ζ -фаз соответственно сильно отличаются. Возможно, это различие обусловлено упорядоченным расположением атомов водорода в ζ -фазе, которого в χ -фазе не обнаружено. Разупорядочение подрешетки H(D) в процессе снятия давления при $T \sim 80 \text{ K}$ может происходить как первая ступень распада метастабильной ζ -фазы.

Авторы благодарят В.Г.Глебовского за предоставление титана высокой чистоты.

Выполнение работы частично (ИФТТ) поддержано Международным научным фондом (грант RER000).

Список литературы

- [1] Понятовский Е.Г., Башкин И.О., Легтярева В.Ф., Ращупкин В.И., Баркалов О.И., Аксенов Ю.А. ФТТ **27**, 11, 3446 (1985).
- [2] Легтярева В.Ф., Башкин И.О., Могилянский Д.Н., Понятовский Е.Г. ФТТ **28**, 6, 1698 (1986).
- [3] Башкин И.О., Малышев В.Ю., Ращупкин В.И., Понятовский Е.Г. ФТТ **30**, 7, 2003 (1988).
- [4] Колесников А.И., Федотов В.К., Натканец И., Хабрыло С., Башкин И.О., Понятовский Е.Г. Письма в ЖЭТФ **44**, 8, 396 (1986).
- [5] Kolesnikov A.I., Natkaniec I., Fedotov V.K., Bashkin I.O., Ponyatovskii E.G., Habrylo S. XI AIRAPT Intern. Conf. Kiev (1989). V. 3. P. 170-174.
- [6] Балагуров А.М., Башкин И.О., Колесников А.И., Малышев В.Ю., Миронова Г.М., Понятовский Е.Г., Федотов В.К. ФТТ **33**, 4, 1256 (1991).
- [7] Башкин И.О., Дюжева Т.И., Литягина Л.М., Малышев В.Ю. ФТТ **35**, 11, 3104 (1993).
- [8] Ritveld H.M. J. Appl. Cryst. **2**, 65 (1967).
- [9] Balagurov A.M., Mironova G.M., Simkin V.G. Proc. Intern. Seminar on High Temperature Superconductivity/ Ed. V.L. Aksenov, N.N. Bogolubov, N.M. Plakida, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific (1989). 590 p.
- [10] Балагуров А.М., Бескровный А.И., Попа Н., Сангаа Д. Препринт ОИЯИ, P14-87-744. Дубна (1987).