

УДК 539.27
 © 1991

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ СПЕКТР АТОМОВ АЗОТА В α -ТВЕРДОМ РАСТВОРЕ ВАНАДИЙ—АЗОТ

С. А. Данилкин, В. П. Минаев, В. В. Сумин, А. И. Чокло

Приведены результаты измерения спектра частот атомов азота в α -VN_{0.04} методом рассеяния медленных нейтронов. Установлено, что частоты колебаний атомов азота в спектре составляют 70.0 ± 1.4 и 97 ± 2 мэВ. Методом машинного моделирования вычислены спектры частот кристаллитов ванадия с междоузельным атомом азота для ОЦК- и ГПУ-структур. Результаты сравниваются с экспериментом. Проводится уточнение потенциала ванадий—азот с использованием значений частот колебаний атомов азота в ванадии.

Колебания внедренных атомов кислорода и азота в ряде ОЦК-переходных металлов (V, Nb, Ta) исследовались методом нейтронной спектроскопии [1-3]. Интерес к этим системам вызван сильным влиянием примесных атомов на свойства металлов и в связи с этим с необходимостью иметь

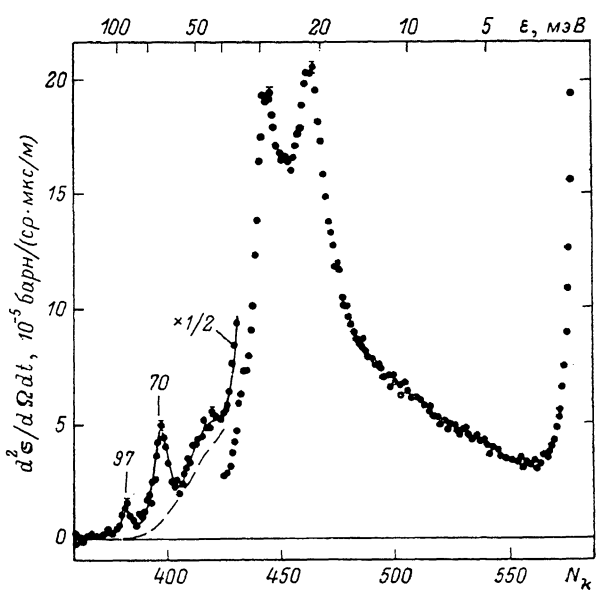


Рис. 1. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов VN_{0.04}. Сечение усреднено по углам рассеяния. Штриховой линией показано сечение рассеяния на ванадии. $\epsilon = E - E_0$; E_0 , E — энергия нейтронов до и после рассеяния.

данные о силовом взаимодействии атомов. Характеристики взаимодействия металл—внедренный атом можно получить, измеряя частоты колебаний внедренных атомов (ВА). В рассматриваемых фазах эти частоты выше, чем граничная частота атомов металла, поэтому на современных нейтронных спектрометрах они могут быть измерены при содержании ВА в твердых растворах в несколько атомных процентов.

Целью настоящей работы было измерить спектр частот α -твердого раствора ванадий—азот и уточнить имеющиеся данные о частотах колебаний атомов азота в ванадии, получить информацию о потенциале взаимодействия ванадий—азот.

Проведенные ранее [2] измерения спектра рассеянных нейтронов в α -VN_{0.05} не позволили определить с необходимой точностью частоту высокочастотной моды колебаний атомов азота из-за плохого разделения максимумов в спектре. Образцы, исследовавшиеся в [2], готовились электродуговой плавкой и, по-видимому, были недостаточно гомогенны.

В данной работе использовалась методика насыщения образцов ванадия азотом из газовой фазы. Фольга ванадия толщиной 0.5 мм в предварительно откакумированной кварцевой ампуле насыщалась азотом при $t=900^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Газ подавался порциями. Затем образцы отжигались

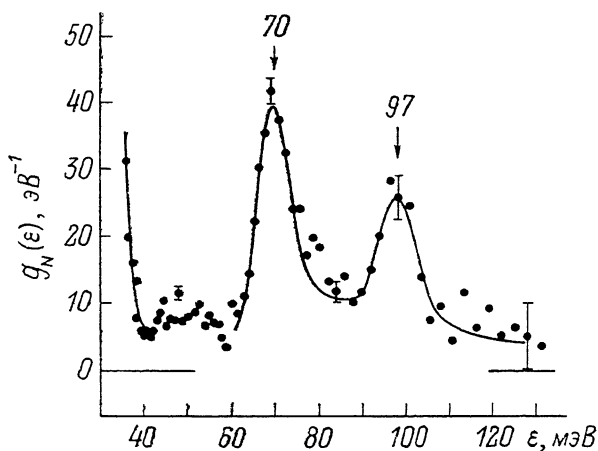


Рис. 2. Спектр колебаний атомов азота в VN_{0.04}.

лись при той же температуре в вакууме. Закалка производилась напуском очищенного гелия, при этом ампула с образцами обдувалась воздухом снаружи. По рентгено- и нейтронографическим данным образцы сплавов представляли собой однофазные α -твердые растворы (ОЦК-структура). Содержание азота в образцах по привесу и изменению параметра решетки 3—5 ат. %.

Спектры рассеянных нейтронов измерялись на спектрометре ДИН-2ПИ [4] при начальной энергии 10.25 мэВ и углах рассеяния 71, 76, 86, 91, 119 и 124° . Из экспериментальных данных аналогично [3] были получены дважды дифференциальные сечения рассеяния нейтронов (рис. 1) и спектр колебаний атомов азота в ванадии (рис. 2).

1. Экспериментальные результаты

Колебаниям атомов азота в сечении рассеяния нейтронов и в спектре частот (рис. 1, 2) соответствуют максимумы с энергиями 70.0 ± 1.4 и 97 ± 2 мэВ. Расщепление примесной полосы обусловлено тетрагональной симметрией октаэдрической позиции в ОЦК-решетке. Колебаниям в направлении ближайших соседей соответствует большая частота ω_3 , а двукратно вырожденным колебаниям, поляризованным в перпендикулярной плоскости — меньшая $\omega_{1,2}$.

Собственные ширины максимумов $\Delta\omega_{1,2}$ и $\Delta\omega_3$ составляют на половине высоты соответственно 9.4 ± 0.5 мэВ (разрешение $R=4.5$ мэВ) и 12.0 ± 1.5 мэВ ($R=6.7$ мэВ). Значения $\Delta\omega_{1,2}$ для азота в ванадии несколько выше ширин, полученных из спектров частот VO_{0.03} (7.5 ± 1.1 мэВ), NbO_{0.03} (5.6 ± 0.8 мэВ) и TaN_{0.03} (5.9 ± 1.6 мэВ [3]). Видно, что ширина примесной

полосы возрастает с уменьшением параметра решетки при переходе от ниобия и тантала к ванадию, а также при переходе от кислорода к азоту, имеющему больший ковалентный радиус (0.7 \AA по сравнению с 0.66 \AA [5]).

2. Результаты расчетов спектров частот кристаллита ванадия с междоузельным атомом азота

1. Из частот колебаний ВА можно получить информацию не только о константах взаимодействия металл—ВА [1, 2], но и определить, как работают те или иные потенциалы металл—примесь. Для этого необходимо рассчитать спектр частот кристалла с внедренным атомом, используя, например, метод машинного моделирования [6], и сравнить с экспериментом. В данной работе приведены результаты расчета спектра частот кристаллита ванадия с междоузельным атомом азота. Использовались центральные парные потенциалы ванадий—ванадий и ванадий—азот, полученные Джонсоном [7]. Как показали оценки [2], частоты, оцененные с потенциалом [7], лучше согласуются с экспериментом, чем с потенциалами, полученными методом решеточной статистики из данных по силовому дипольному тензору.

Потенциал ванадий—ванадий был получен в [7] подгонкой под упругие модули и записывался в виде трех плавно соединяющихся функций. Потенциал ванадий—азот [7] определялся масштабированием потенциала железо—углерод и подгонкой к энергии активации миграции азота в ванадии.

При расчетах вначале вариационным методом определялись равновесные положения атомов в кристаллите ванадия, в центральной октаэдрической позиции которого находился атом азота. Затем вычислялся спектр частот методом силовых постоянных. При релаксации решетки кристаллит состоял из 637 атомов ванадия, окруженных двумя слоями неподвижных атомов (всего 1377 атомов). Спектр частот вычислялся для 225 внутренних атомов.

Таблица 1

Частоты колебаний атома азота в октаэдрической позиции решетки ванадия для ОЦК-, ГПУ- и ГЦК(NaCl)-структур

Структура	Частота колебаний атома азота, мэВ			Расстояние ² ванадий—азот, \AA	Параметр ³ решетки, \AA
	экспер.	расчет ¹			
ОЦК	70 ± 1 ($\omega_{1, 2}$)	70	84.5	1.92 (R_1)	3.028
	97 ± 2 (ω_3)	97.4	97.4	2.01 (R_2)	
ГПУ	80 ± 1 [8]	74.6	86.5	2.00 (R_1)	2.835 (a) 4.541 (c)
ГЦК(NaCl)	70 ± 1 ⁴	67.1 ⁵	78.0	2.12	4.14

¹ В левом столбце — частоты, полученные с потенциалом ванадий—азот из табл. 2; в правом — с потенциалом Джонсона [7]. ² Приведены расстояния до первых R_1 и вторых R_2 соседей атомов азота в ОЦК-структуре и для первых в ГПУ-структуре (потенциал [7]). ³ Приведены значения параметров решетки атомов ванадия, использованные при расчетах спектров частот. ⁴ Данные получены на спектрометре ДИН-ЭПИ. ⁵ Приведено положение центра оптической полосы.

Равновесные расстояния от атома азота до первых и вторых соседей ванадия в ОЦК-структуре составили $R_1=1.92$ и $R_2=2.01 \text{ \AA}$ (табл. 1). Расстояния от центра октаэдрической позиции в ОЦК-решетке до первых и вторых соседей равны 1.514 и 2.14 \AA , т. е., так же как и в случае атома углерода в α -железе [7], в данном случае наблюдаются значительные сме-

щения атомов металла из узлов решетки вблизи ВА. При этом вторые соседи приближаются к центру октаэдрической позиции. Полученные расстояния R_1 и R_2 меньше суммы радиусов атомов ванадия и азота (2.04 \AA [5]).

2. Спектры частот вычислялись для кристаллита ванадия, содержащего внедренный атом и без него. Силовые константы определялись из соответствующих потенциалов для равновесных расстояний, полученных

в результате релаксации решетки вокруг ВА.

По спектру частот ванадия (рис. 3) можно судить, насколько хорошо потенциал ванадий—ванадий [7] описывает фоновые частоты. Видно, что согласие с экспериментом удовлетворительное. В основном спектры расходятся в области низкочастотного максимума, соответствующего поперечным колебаниям.

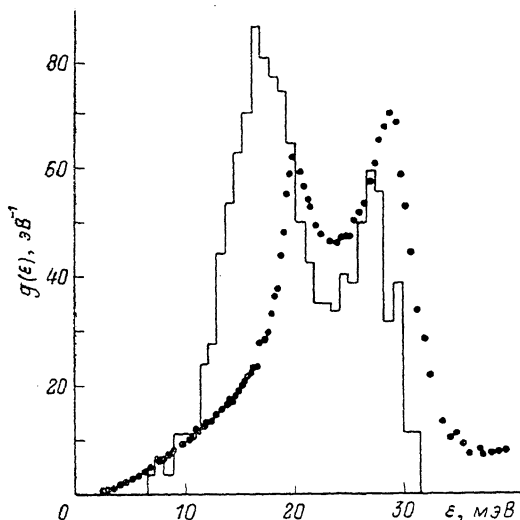


Рис. 3. Спектр частот кристалла ванадия.

Точки — экспериментальный спектр частот.

Спектр колебаний кристаллита с атомом азота в октаэдрической позиции содержит три высокочастотные моды, соответствующие локальным колебаниям азота (табл. 1). Остальная часть спектра относится к колебаниям атомов ванадия (рис. 4, а) и обсуждается ниже.

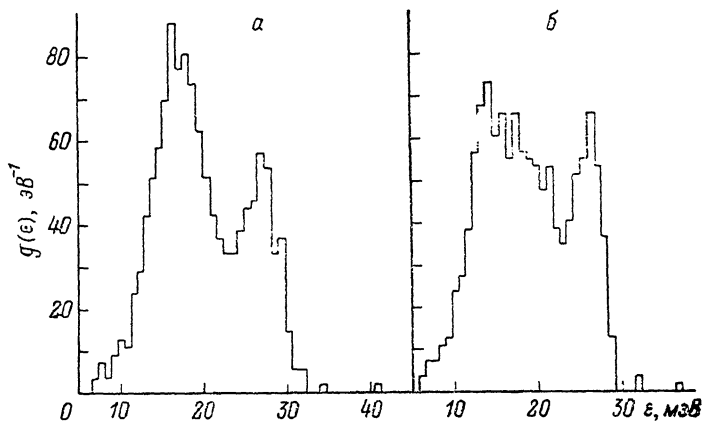


Рис. 4. Спектры частот кристаллитов ванадия с атомом азота в октаэдрической позиции для ОЦК (а)- и ГПУ (б)-структур.

Колебания атомов азота не показаны.

Как видно из табл. 1, частоты колебаний атомов азота, полученные с потенциалом ванадий—азот из работы [7], в целом удовлетворительно согласуются с экспериментом. Это свидетельствует в пользу использованной Джонсоном процедуры подгонки потенциала ванадий—азот, проведенной, однако, более последовательно для потенциала железо—углерод.

Представляет интерес использовать экспериментальные значения частот колебаний атомов азота в ванадии для уточнения потенциала ванадий—азот. В данной работе такая подгонка под значения частот ω_1 , ω_2 и ω_3 проводилась методом проб и ошибок. Вначале варьировались пара-

Таблица 2

Коэффициенты потенциала ванадий—азот
 $\Phi(R)$ (эВ) = $A_3R^3 + A_2R^2 + A_1R + A_0$ (R в ангстремах)

Область R	A_3	A_2	A_1	A_0
≤ 1.95	-5.968	41.269	-93.454	68.897
1.95—2.007	-14.4	90.596	-189.642	131.420
2.007—2.733	-3.565	25.347	-58.669	43.786

метры потенциала [7]. Однако не удалось получить полином, который удовлетворял бы наложенным условиям и описывал частоты колебаний атомов азота. Поэтому потенциал был представлен в виде трех плавно соединяющихся кубических функций аналогично потенциалу ванадий—ванадий. В области расстояний $R \leq 1.95 \text{ \AA}$ (первые соседи ВА, частота ω_3) потенциал Джонсона был оставлен без изменения. Для $1.95 < R \leq R_{\min}$ (R_{\min} — положение минимума потенциала) под значение $\omega_{1,2}$ подгонялась вторая функция. В точке минимума для $R_{\min} < R \leq R_c$ (R_c — радиус обрезания потенциала) подсоединялась третья функция, имеющая при R_c нулевое значение и нулевой наклон. В описанной процедуре (при заданных границах сплайнов и условиях, наложенных на потенциал) варьировался только один свободный параметр потенциала. Полученный потенциал приведен в табл. 2.

3. Кроме α -VN_x, ванадий с азотом образует β -фазу ($x=0.37\div 0.49$) со структурой ГПУ и γ -фазу ($x=0.71\text{—}1.0$) со структурой типа NaCl [9]. Представляет интерес определить частоты колебаний атомов азота в этих структурах, используя потенциалы табл. 1 и работы [7].

Результаты работы, проведенной для кристаллита с гексагональной структурой, содержащего атом азота в октаэдрической позиции, и кристаллита моонитрида ванадия приведены в табл. 1. Видно, что частоты колебаний азота в ванадии с гексагональной структурой расходятся с экспериментом примерно на 6 мэВ для обоих потенциалов. Потенциал [7] дает завышенное значение частоты, а потенциал из табл. 2 — заниженное. Для моонитрида ванадия с экспериментом лучше согласуются данные, полученные с потенциалом табл. 2. В целом потенциалы описывают значения частот в рассмотренных структурах с точностью лучше 10 %, несмотря на различный тип связи металл—азот в твердом растворе и моонитриде.

Следует отметить, что в ГПУ-структуре, где октаэдрическая позиция симметрична (при идеальном отношении c/a), в данном случае наблюдается расщепление частот порядка 1—2 мэВ. В моонитриде ширина оптической полосы, полученной в расчете, составляет 8 мэВ. Экспериментальное значение ширины оптической полосы (на половине высоты) получено для поликристаллического образца равным 14.6 ± 0.2 мэВ. Из дисперсионных кривых [10] можно оценить, что ширина порядка 10 мэВ. По-видимому, дисперсия оптических мод, определенная расчетным путем, занижена, так как при расчетах во второй координационной сфере учитывалось только взаимодействие ванадий—ванадий. (Это обстоятельство может также несколько повлиять и на положение оптической полосы в моонитриде ванадия, полученное в расчете).

3. Спектр колебаний атомов ванадия

Спектр колебаний атомов ванадия в кристаллите с ОЦК-структурой и атомом азота в октаэдрической позиции приведен на рис. 4, а. Внедрение атома азота в ванадий не приводит к сильной перестройке спектра, по-видимому, из-за малой концентрации ВА (~0.5 ат. %). Однако в области частот, превышающих граничную частоту колебаний атомов ванадия

(~ 30 мэВ), в спектре наблюдаются частоты при 34—41 мэВ, соответствующие, очевидно, околопримесным атомам ванадия.

Такие моды были получены ранее при расчетах спектра частот кристаллита α -железа с внедренным атомом углерода методом машинного моделирования [6] и для ванадия с кислородом при расчетах в псевдослучайном приближении [11].

В экспериментальном спектре колебаний атомов азота в ванадии с такими колебаниями, по-видимому, связаны особенности при энергии ~ 50 мэВ (рис. 1, 2 и работа [2]). Более отчетливо такие моды наблюдаются в ванадий—кислороде при ~ 45 мэВ [1].

В спектре кристаллита ванадия с ГПУ-структурой с атомом азота в октаэдрической позиции также наблюдаются моды околопримесных колебаний при 32—37 мэВ. В экспериментальном спектре β - V_3N такие колебания наблюдались при ~ 45 мэВ [8]. Значения частот околопримесных атомов близки к полученным для ОЦК-структуры. Это указывает на то, что частоты колебаний этих атомов определяются в основном взаимодействием ванадий—азот, константы которого имеют примерно одинаковый масштаб значений в ГПУ- и ОЦК-структурах и в несколько раз превышают значения констант взаимодействия ванадий—ванадий.

В заключение следует отметить, что частоты колебаний атомов кислорода в ванадии, рассчитанные с потенциалом табл. 2 (66.7 и 91.7 мэВ), согласуются с экспериментом только для частоты ω_3 ($\omega_3^{\text{вкл}} = 91 \pm 3$ мэВ). Частота $\omega_{1,2}^{\text{вкл}} = 55.1 \pm 0.9$ мэВ ниже расчетной, т. е. потенциальная яма для кислорода в октаэдрической позиции ванадия имеет, по-видимому, более пологое дно в плоскости $X-Y$ (для Z -октапори), чем для атома азота.

Список литературы

- [1] Данилкин С. А., Закуркин В. В., Морозов С. И., Сумин В. В. // ФТТ. 1980. Т. 22. № 11. С. 3327—3331.
- [2] Данилкин С. А., Землянов М. Г., Минаев В. П., Паршин П. А., Сумин В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2112—2117.
- [3] Данилкин С. А., Землянов М. Г., Минаев В. П., Паршин П. П., Сумин В. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 8—12.
- [4] Абрамов А. В., Благовещенский Н. М., Блинов Б. К. и др. // АЭ. 1989. Т. 66. № 5. С. 316—321.
- [5] Свойства элементов. Ч. I. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. М., 1976. 600 с.
- [6] Жуков В. П., Капинос В. Г., Кеворкян Ю. Р., Федоров Г. Б. // Препринт ИАЭ-2889. М., 1977.
- [7] Johnson R. A., Dienes G. I., Damask A. C. // Acta Met. 1964. V. 12. N 11. P. 1215—1224.
- [8] Морозов С. И., Сумин В. В. // Препринт ФЭИ-1922. Обнинск, 1988.
- [9] Фромм Е., Гебхардт Е. // Газы и углерод в металлах. М., 1980. 711 с.
- [10] Weber W., Roedhammer P., Pinschovius L., Reichardt W., Compf F., Christensen A. N. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. N 12. P. 868—871.
- [11] Данилкин С. А. // Препринт ФЭИ-845. Обнинск, 1978.

Физико-энергетический институт
Обнинск

Поступило в Редакцию
3 января 1990 г.