

УДК 539.27

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕШЕТКИ $\alpha$ -ТВЕРДОГО РАСТВОРА ВНЕДРЕНИЯ ТАНТАЛ—АЗОТ МЕТОДОМ РАССЕЯНИЯ МЕДЛЕННЫХ НЕЙТРОНОВ

С. А. Данилкин, М. Г. Землянов, В. П. Минаев, П. П. Паршин,  
В. В. Сумин

Приведены результаты измерений спектров частот тантала и  $\alpha$ - $\text{TaN}_{0.03}$ . Установлено, что частоты колебаний атомов азота в тантале составляют  $60.1 \pm 0.9$  и  $\sim 95$  мэВ. Получены оценки констант взаимодействия и параметров потенциала тантал—азот. Наблюдается деформация спектра колебаний атомов тантала, вызванная внедренными атомами; средний квадрат частоты спектра возрастает на 8 %.

Свойства переходных металлов сильно зависят от наличия в них примесей внедрения (O, N, C, H). В связи с этим фазы внедрения переходных металлов с указанными примесями широко исследуются с использованием различных физико-химических методов. Особое место среди них занимают методы, основанные на изучении процессов рассеяния медленных нейтронов, поскольку они позволяют получить наиболее достоверную информацию о колебаниях атомов металлической матрицы и внедренных атомов (ВА) в твердых растворах и, следовательно, о локализации ВА в кристаллической решетке, силовом взаимодействии металл—металл и металл—ВА. Так, в [1, 2] были получены данные по динамике решетки  $\alpha$ -фаз внедрения ванадия и ниобия с кислородом и азотом. Однако оставалось неясным, в какой степени результаты, полученные по динамике систем внедрения на основе ванадия и ниобия, являются характерными для всех металлов VB группы.

В связи с этим нами были проведены исследования неупругого рассеяния нейтронов на  $\alpha$ -твердом растворе  $\text{TaN}_{0.03}$  и восстановлено спектральное распределение колебательных состояний атомов тантала и азота.

### 1. Постановка эксперимента. Обработка результатов

Образцы сплавов тантал—азот приготавливались из фольги тантала толщиной 0.1 мм. Фольга насыщалась азотом при  $t=970$  °С в течение 90 мин и затем отжигалась в вакууме в течение суток. Быстрое охлаждение обеспечивалось за счет заполнения гелием ампулы с образцами и удаления ее из печи. По рентгенографическим данным, образцы представляли собой однофазные  $\alpha$ -твердые растворы с параметром решетки 3.14 Å. Среднее содержание азота определялось двумя независимыми методами по привесу и по параметру решетки и составляло 3 ат. %.

Измерение спектров НРН  $\text{TaN}_{0.03}$  и Та проводились на спектрометре холодных нейтронов [3] при начальной энергии нейтронов 4.4 мэВ. Рассеянные нейтроны регистрировались одновременно на углах 45°, 60, 75 и 90°.

Из спектров НРН  $\text{TaN}_{0.03}$  и Та после учета фона и введения поправок на поглощение в образце и эффективность детекторов были определены

дважды дифференциальные сечения рассеяния нейтронов (ДДС). Ровка сечений проводилась по интенсивности упругого рассеяния на образце ванадия. Усредненное по углам рассеяния ДДС  $\text{TaN}_{0.03}$  и  $\text{Ta}$  приведено на рис. 1.

Из ДДС в случае фаз внедрения, как правило, получают функцию  $\Theta(\epsilon)$  [4]

$$\Theta(\epsilon) = \sum_s \frac{a_s}{m_s} f_s e^{-2W_s} g_s(\epsilon), \quad (1)$$

где  $g_s(\epsilon)$  — спектр колебаний атомов сорта  $S$ ;  $f_s$  — доля атомов сорта  $S$ .

Однако в твердых растворах внедрения  $\text{VO}_x$ ,  $\text{VN}_x$  и  $\text{NbO}_x$  атомы металла колеблются в основном с энергиями  $\epsilon \leq \epsilon_m$  ( $\epsilon_m = \hbar\omega_m$ ,  $\omega_m$  —

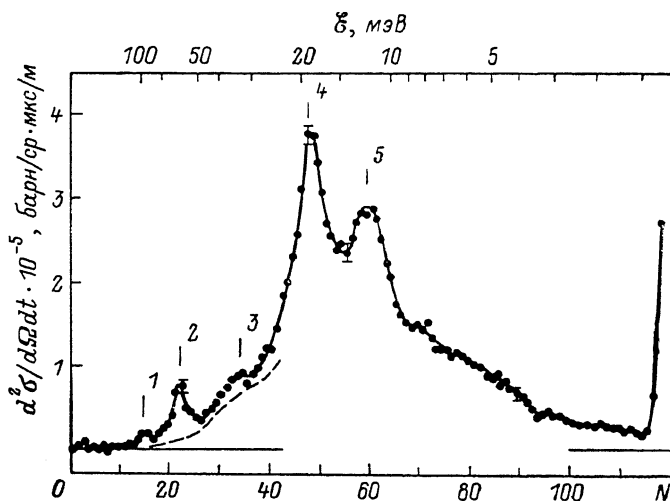


Рис. 1. Дважды дифференциальное сечение рассеяния нейтронов  $\text{TaN}_{0.03}$ .

Штриховой линией показано сечение тантала в области энергий  $\epsilon \geq \epsilon_m$ .  $\epsilon = E - E_0$  — передача энергии при рассеянии;  $E_0$ ,  $E$  — энергия нейтрона до и после рассеяния.  $\epsilon$ , мэВ: 1 — 95, 2 — 80, 3 — 35, 4 — 19, 5 — 12.

граничная частота спектра частот металлов), а ВА образуют полосу примесных колебаний при  $\epsilon \geq \epsilon_m$  [1, 2]. Расчеты, проведенные для  $\text{VO}_{0.03}$  и  $\text{VO}_{0.2}$ , показывают, что доля колебаний внедренных атомов при  $\epsilon \leq \epsilon_m$  не превышает 5 % от всех частот [5]. В этом случае, пренебрегая вкладом колебаний атомов внедрения, из  $\Theta(\epsilon)$  можно получить спектр частот колебаний атомов металла в твердом растворе  $g_{\text{Me}}(\epsilon)$  при  $\epsilon \leq \epsilon_m$ . При  $\epsilon \geq \epsilon_m$  в аналогичных приближениях из  $\Theta(\epsilon)$  можно вычислить спектр частот колебаний ВА —  $g_{\text{BA}}(\epsilon)$ . При вычислении спектров частот атомов тантала в  $\text{TaN}_{0.03}$  и спектра частот тантала из соответствующих сечений вычитались вклады многофононных процессов рассеяния, рассчитанные в приближении Шеландера [6] со спектром частот тантала из работы [7].

При определении спектра колебаний атомов азота  $g_{\text{N}}(\epsilon)$  в  $\text{TaN}_{0.03}$  с целью учета вкладов многофононных и многократных процессов рассеяния из ДДС  $\text{TaN}_{0.03}$  при  $\epsilon \geq \epsilon_m$  вычиталось сечение тантала, измеренное в таких же условиях (рис. 1).

## 2. Результаты и их обсуждение

Спектры частот атомов тантала в  $\text{TaN}_{0.03}$  и  $\text{Ta}$  приведены на рис. 2 для  $\epsilon = 10 \div 25$  мэВ (при  $\epsilon \leq 10$  мэВ плотность колебаний в тантале и  $\text{TaN}_{0.03}$  в данных экспериментальных условиях искажалась из-за недостаточного усреднения по углу рассеяния когерентных процессов рассеяния).

Как видно из рис. 2, в спектре частот исходного тантала наблюдаются два максимума с энергиями 12 и 18 мэВ. В  $TaN_{0.03}$  энергии этих особенностей на  $\sim 0.5$  мэВ выше, чем в тантале. Кроме того, при внедрении азота в тантал происходит изменение формы спектра — уширяются максимумы и увеличивается плотность состояний в области  $\xi = 20 \div 25$  мэВ. Изменяются и средние по спектру характеристики — средний квадрат частоты возрастает в  $TaN_{0.03}$  на 8 %.

Для оценки влияния силового взаимодействия тантал—азот в твердом растворе на спектр колебаний атомов тантала были выполнены расчеты спектров частот тантала и  $TaN_{0.03}$  (рис. 3). Спектр тантала рассчитывался методом Борна—Кармана с константами взаимодействия, полученными Вудсом [7]. Спектр частот атомов тантала в  $TaN_{0.03}$  для  $\xi \leq \xi_m$  вычислялся в приближении виртуального кристалла аналогично [5, 8].

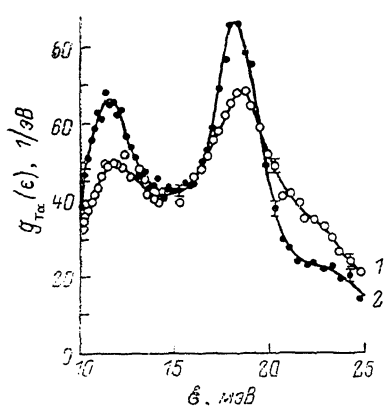


Рис. 2. Спектры частот колебаний атомов тантала в  $TaN_{0.03}$  (1) и тантала (2).

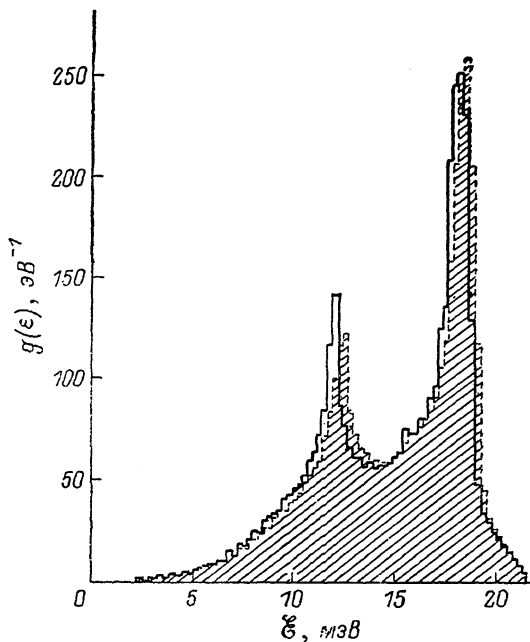


Рис. 3. Расчетные спектры частот атомов тантала в  $TaN_{0.03}$  и тантала (заштрихован).

Из сравнения спектров (рис. 3) видно, что максимумы при  $\xi = 12$  и  $19$  мэВ в спектре  $TaN_{0.03}$  смещены на  $\sim 0.5$  мэВ в область более высоких частот, так же как и в эксперименте (рис. 2). При этом в расчетном спектре  $TaN_{0.03}$  не наблюдается сильной деформации в области частот  $20-25$  мэВ. Это, по-видимому, связано с тем, что используемая модель не учитывает изменения частот околопримесных атомов металла, которое может быть сильным, так как константы взаимодействия тантал—азот в несколько раз превышают взаимодействие атомов тантала друг с другом. Оценки, приведенные для цепочки атомов тантала с одной измеренной связью, показывают, что в  $TaN_{0.03}$  деформация спектра при  $\xi = 20 \div 25$  мэВ может быть в определенной степени связана с этими колебаниями.

Средний квадрат частоты спектра колебаний атомов тантала в  $TaN_{0.03}$  на 3 % выше, чем в тантале ( $\sim 40$  % от экспериментального значения). Такое же соотношение расчетных и экспериментальных значений среднего квадрата частоты спектра наблюдалось и в  $\alpha$ -фазах  $VO_{0.03}$  и  $VN_{0.05}$  (35 и 75 % соответственно). По-видимому, в  $\alpha$ - $TaN_{0.03}$ , также как и в  $\alpha$ -фазах на основе ванадия и ниобия, при расчетах спектров частот необходимо не только учитывать влияние ВА как дополнительных силовых центров, но и принимать во внимание вызванные ВА изменения в электронной подсистеме металла и связанные с ним изменения силового взаимодействия между атомами металла. На это указывает наблюдаемая для  $\alpha$ -фаз  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$  корреляция между плотностью электронных уров-

ней на поверхности Ферми и средним квадратом частоты спектра колебаний атомов металла [2].

В спектре колебаний  $g_N(\epsilon)$   $\text{TaN}_{0.03}$  (рис. 4) наблюдаются две полосы при  $\epsilon_{1,2} = 60.1 \pm 0.9$  мэВ и  $\epsilon_3 \sim 95$  мэВ. Они отвечают колебаниям атомов азота, которые в  $\text{TaN}_{0.03}$  находятся в октаэдрических позициях [9]. Расщепление примесной полосы на два уровня связано с тетрагональной точечной симметрией октаэдрической позиции в ОЦК решетке [10].

Из значений частот колебаний атомов азота в тантале можно получить информацию о константах силового взаимодействия металл—ВА. В приближении гармонического осциллятора, учитывая взаимодействие с первыми  $\gamma_1$  и вторыми  $\gamma_2$  соседями, получаем

$$\gamma_1 = \frac{m}{2} \omega_3^2 = 2.4 \cdot 10^6, \quad \gamma_2 = \frac{m}{2} \omega_{1,2}^2 = 1.0 \cdot 10^6 \text{ дин/см.} \quad (2)$$

Можно предположить аналогично тому, как это было сделано для гидридов V, Nb и Ta в работе [11], что константы  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  определяются

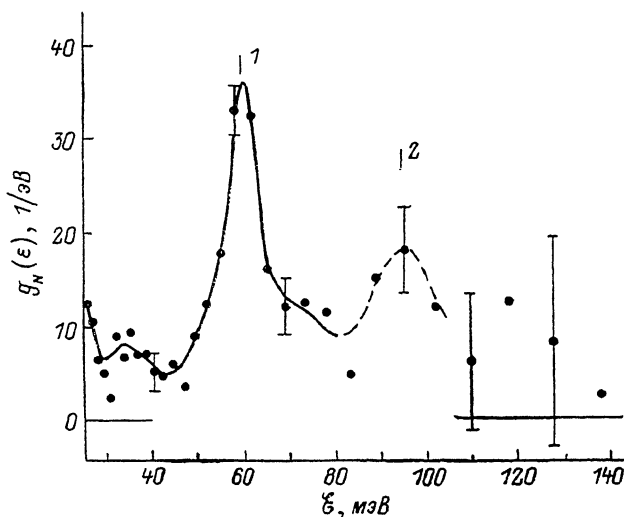


Рис. 4. Спектр частот атомов азота в  $\text{TaN}_{0.03}$ .  
 $\epsilon$ , мэВ: 1 — 60, 2 — 95.

потенциалом в форме  $U(r) = A \exp(-\alpha r)$ . Тогда, используя значения расстояний  $r_i$ , определенные с учетом релаксации решетки вокруг ВА в [12] и значения  $\gamma_i$  из (2), получаем для потенциала тантал—азот  $\alpha = 18/a$  ( $a$  — параметр решетки тантала). Такого же порядка величины параметра  $\alpha$  получаются из экспериментальных частот колебаний ВА в  $\text{VO}_{0.03}$  и  $\text{VN}_{0.05}$ :  $\alpha = 24/a$  и  $13/a$  соответственно.

Для короткодействующей части потенциала, определяющего локальные частоты колебаний водорода в V, Nb и Ta, было найдено [11], что  $\alpha = 40/a$ , т. е. потенциал для водорода убывает с расстоянием быстрее, чем для азота и кислорода.

Из экспериментального спектра  $g_N(\epsilon)$  (рис. 4) можно определить ширину примесной полосы с частотой 60 мэВ:  $\Delta\epsilon_{1,2} = 8.3 \pm 1.0$  мэВ. Собственная ширина после учета разрешения установки составляет  $5.9 \pm 1.6$  мэВ, что близко к полученным для  $\alpha$ -фаз  $\text{VO}_{0.03}$  и  $\text{NbO}_{0.03}$  значениям. В  $\text{VO}_{0.03}$  и  $\text{NbO}_{0.03}$  ширины примесной полосы, по уточненным данным, составляют  $6.1 \pm 1.1$  и  $5.9 \pm 1.0$  мэВ. В  $\alpha$ - $\text{VN}_{0.05}$  величина  $\Delta\epsilon_{1,2}$  несколько выше,  $11.2 \pm 1.5$  мэВ.

С целью исследования колебательного спектра атомов водорода в решетке тантала в присутствии атомов азота нами были проведены измерения ДДС  $\text{TaN}_{0.03}\text{H}_{0.007}$ . Было установлено, что при внедрении водорода в  $\text{TaN}_{0.03}$  в спектре частот увеличивается плотность колебаний в области

$\varepsilon \geq 100$  мэВ. Полученные данные свидетельствуют в пользу того, что водород в  $\text{TaN}_{0,03}$ , так же как и в  $\alpha\text{-TaH}_x$ , находится в тетраэдрических или близких к ним позициях (частоты колебаний атомов водорода в  $\alpha\text{-TaH}_x$  составляют 114 и 154 мэВ [13]).

Таким образом, для всех трех переходных металлов VB группы введение атомов внедрения (O, N) сопровождается качественно одинаковым изменением спектрального распределения тепловых возбуждений: наблюдается расщепленная полоса колебаний примесных атомов, отражающая симметрию позиций внедрения; спектр колебаний атомов матрицы ужесточается. Изменения колебательного спектра атомов металла не удается объяснить в рамках простых модельных рассмотрений, не учитывающих изменения в электронной подсистеме металла.

#### Список литературы

- [1] Данилкин С. А., Закуркин В. В., Землянов М. Г., Морозов С. И., Сумин В. В., Шитиков Ю. Л. // ФТТ. 1979. Т. 21. № 12. С. 3614—3617.
- [2] Данилкин С. А., Землянов В. В., Минаев В. П., Паршин П. П., Сумин В. В. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 7. С. 2112—2117.
- [3] Землянов М. Г., Головин А. Е., Миронов С. П., Сырых Г. Ф., Черноплеков Н. А., Шитиков Ю. Л. // ПТЭ. 1973. № 5. С. 34—38.
- [4] Гуревич И. И., Тарасов Л. В. Физика нейтронов низких энергий. М.: Наука, 1965. 607 с.
- [5] Данилкин С. А., Аленичева Т. В. // Препринт ФЭИ-1782. Обнинск, 1986. 12 с.
- [6] Турчин В. Ф. Медленные нейтроны. М.: Госатомиздат, 1963. 372 с.
- [7] Woods A. D. B. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 3A. P. A781—A783.
- [8] Rafizadeh H. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. N 4. P. 1628—1632.
- [9] Carstanien H. D. // Phys. St. Sol. (a). 1980. V. 59. N 1. P. 11—26.
- [10] Dederichs P. H., Zeller R. // Point defects in metals II. Berlin: Springer—Verlag, 1980. P. 3—170.
- [11] Fukai Y., Sugimoto H. // J. Phys. F: Metal Phys. 1981. V. 11. N 7. P. L137—L139.
- [12] Laciana C. E., Pedraza A. J., Savino E. J. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 45. N 1. P. 315—326.
- [13] Magerl A., Rush J. J., Rowe J. M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 4. P. 2093—2097.

Поступило в Редакцию  
10 мая 1988 г.