



ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

98-253

P14-98-253

В.В.Сумин, А.Ю.Музычка, Г.Чимид

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ ДЕФЕКТОВ
В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Направлено в журнал «Физика металлов и металловедение»

1998

I. Введение

При не очень низких концентрациях (~1 ат.%) точечные дефекты кристаллической решетки начинают активно взаимодействовать друг с другом и другими дефектами.

Будем обозначать атомы внедрения как дефекты i -типа, замещения - s -типа. [1]. В литературе имеется достаточно обширный экспериментальный материал по изучению $i-s$, $i-i$, $i-i'$ и т.д. взаимодействий экспериментальными методами: методом внутреннего трения [1], каналирования быстрых ионов [2], термодинамическим [3], с помощью измерения транспортных характеристик [4,5] и т.д.

На наш взгляд, одним из наиболее информативных методов изучения точечных дефектов и их взаимодействия, особенно в металлах, является нейтронная спектроскопия [6]. К настоящему времени изучены колебательные спектры большого количества бинарных твердых растворов, переходный металл-атом внедрения [7]. Эта экспериментальная информация является базисом в изучении тройных систем: во-первых, в ряде случаев влияние третьего компонента будет видно экспериментально по смещению или расщеплению фундаментальных локальных мод, во-вторых, из экспериментальных данных по двойным системам можно получить эмпирические парные потенциалы (ЭПП), которые необходимы для моделирования комплексов дефектов.

II. Получение эмпирических парных потенциалов из нейтронно-спектроскопических данных по бинарным системам

Восстановление парных потенциалов из экспериментальных спектроскопических данных представляет собой типичную некорректную задачу, то есть одним и тем же экспериментальным данным могут удовлетворять разные потенциальные кривые. Далее, поскольку колебательные спектры определяются первой и второй производными от потенциальной кривой, то из

спектроскопических данных невозможно определить глубину потенциальной кривой.

Для более корректного восстановления потенциальной кривой необходимо использовать как можно больше информации, полученной другими методами. Так, для получения парного потенциала Fe-C, Джонсон [8] использовал данные по ковалентным радиусам атомов Fe и C, энергию активации диффузии углерода в α -Fe, объем активации диффузии, энергию связи вакансии с атомом углерода. Удивительно, что этот потенциал без всяких подгонок удовлетворил экспериментальным локальным модам в системе Fe-C!

Однако проблема состоит в том, что такие величины, как энергия активации диффузии, силовой дипольный тензор и т.д., сами получаются из модельных расчетов, что осложняет их использование для получения ЭПП. Поэтому получение ЭПП, удовлетворяющих сразу нескольким физическим явлениям, - центральная комплексная задача современной металлофизики.

Не претендуя на полное решение этой задачи, мы ограничиваемся простейшими парными потенциалами, описывающими в некотором приближении экспериментальные локальные моды (ЛМ), расстояния Me- i (Me-переходный металл) или смещения металлических атомов из идеальных позиций в решетке вокруг атома внедрения. В качестве дополнительной информации мы используем данные по радиусам атомов в металлах [9].

Важно отметить, что в таких металлах, как V, Ti, Nb, где атомы водорода могут быть в зависимости от легирования или температуры образца в различной координации, или же в таких металлах, как Fe, Ti, Zr, которые испытывают полиморфные превращения, мы имеем возможность проверить ЭПП с помощью экспериментальных данных для другой координации примеси или другого типа решетки металла.

Парные потенциалы (ПП) для описания взаимодействия металл-металл рассчитываются по ряду физических свойств чистых металлов, таких как

модули упругости, энергии когезии, постоянной решетки и т.д. [8,10]. Мы отбирали известные из литературы ПП путем вычисления колебательных спектров микрокристаллитов с помощью программы "Densy", описанной ниже. Таким образом, для чистого ванадия мы нашли наилучшие ПП [8], для Nb и Ta хорошо подходит этот же потенциал, скорректированный в соответствии с изменением постоянной решетки. Вычисленные и экспериментальные фононные спектры приведены на рис.1 для этих трех металлов, ЭПП этих металлов приведены на рис.2 и таблице.

Вычисленные колебательные спектры микрокристаллита имеют характерный обрыв при низкой энергии, определяемой максимально возможной длиной волны в микрокристаллите, которая составляет несколько постоянных решетки - размер микрокристаллита, доступный для расчета на современных ПК. В наших расчетах он составляет не более 10 постоянных решетки.

ЭПП систем металл-H,O,N,C определялись в настоящей работе только на основании экспериментальных данных по локальным модам в бинарных системах. При этом, как правило, следили, чтобы минимум потенциальной энергии приходился на сумму ковалентных радиусов взаимодействующих атомов [9].

Для получения V-H имеются обширные спектроскопические данные: две фундаментальные ЛМ для тетрапоры, одна фундаментальная ЛМ для октапоры в ванадии [20,21] и две фундаментальные оптические моды для β -V₂H. Оказалось, что ЭПП, подогнанный для тетрапоры в VN_x, сразу удовлетворил другим экспериментальным данным, что указывает на его надежность.

ЭПП Ta-N был получен для α -TaN_x и также удовлетворяет данным для ГПУ Ta₂N [27].

Кривые V-H, Nb-H, Ta-H и Y-H приведены на рис.3 и таблице; Ta-N и V-O - на рис.4 и таблице.

III. Моделирование комплексов дефектов с помощью ЭПП

1. Программы расчета динамики решетки микрокристаллита с дефектами

Для подгонки ЭПП под экспериментальные данные, а также использования их в тройных системах для описания комплексов дефектов, нами был разработан комплекс программ "Relax" и "Densy" на ПК с использованием также стандартных программ по решению переопределенной системы линейных уравнений "LSQQR", для визуализации потенциальных кривых использовалась программа "Origin 4.1".

Основные идеи программ "Relax" и "Densy" были описаны ранее [11,12], однако их практические возможности существенно расширены на случай тройных систем $M-i-i$ и $M-i-s$, где M - металлическая матрица. Для описания динамики решетки тройной системы, например $M-i-s$, необходимо задать шесть ПП: $M-M$, $i-i$, $s-s$, $M-i$, $M-s$, $i-s$. При малых концентрациях потенциалами $i-i$ и $s-s$ можно иногда пренебречь. Потенциалы $M-i$, $M-s$, $i-s$ оцениваются из экспериментальных данных по двойным системам. Геометрия комплексов $s-i$ рассчитывается из дополнительных физических соображений с учетом наиболее выгодной потенциальной энергии комплекса методом перебора комплекса дефектов. Предполагаемый дефектный комплекс сначала претерпевает процесс релаксации по программе "Relax", пока потенциальная энергия кристаллита с введенными дефектами не достигнет своего минимума или минимума сил, действующих внутри кристаллита. Затем анализируется геометрия отрелаксированного комплекса с точки зрения величины смещений, полученных в результате релаксации. После этого для микрокристаллита с релаксированным комплексом дефектов с помощью программы "Densy" находятся колебательные спектры, в основном в области существования отщепленных и локальных мод [13], и сравниваются с экспериментальными спектроскопическими данными, полученными для тройных систем. Метод расчета колебательных спектров

основан на определении собственных значений динамической матрицы неупорядоченной системы с помощью метода Дина - Мартина [14]. Для двойных систем на этапе нахождения ЭПП процесс повторяется самосогласованным образом несколько раз до достижения удовлетворительного согласия расчетных и экспериментальных данных. Для тройных систем ведется перебор геометрии комплекса, иногда варьируются неизвестные из эксперимента парные потенциалы $M-s$ - типа.

Процесс взаимодействия $i-s$ и $i-i'$ - дефектов может иметь различную природу. Так, например, взаимодействие примесей азота и кислорода с водородом в ниобии [15] приводит к подавлению гидридообразования вплоть до гелиевых температур. Однако при этом водород остается в неискаженных тетраэдрических позициях решетки ниобия. Природа этого дефектного комплекса не выяснена, так как сильное химическое или деформационное взаимодействие через поля искажений вокруг i и i' атомов внедрения должны неизбежно привести к смещению атома водорода из симметричной позиции в центре тетраэдра, что в свою очередь должно вызвать расщепление или, по крайней мере, смещение ЛМ водорода.

Такое воздействие на ЛМ водорода действительно наблюдалось в том же ниобии в случае образования $i-s$ - комплексов с Ti и Cr [16] и V [15,17,18,19]. В $V-O-D$ и $Ta-N-D$ - системах по данным каналирования быстрых ионов [2], а также данным нейтронной спектроскопии [20,21], деформационное взаимодействие приводит к смещению атомов водорода из высокосимметричного положения в низкосимметричное, что и обуславливает смещение фундаментальных локальных колебаний из их положения в чистых металлах и даже их расщепление в соответствии с низкой симметрией водорода в образованном комплексном дефекте, как это происходит, например, в гидриде ванадия.

2. Расщепление оптических мод водорода в V_2H -гидриде

Гидрид V_2H существует в трех фазах [22]. Высокотемпературная α -фаза, существующая до $187,5^\circ\text{C}$, имеет двукратно вырожденную полосу колебаний при 180 мэВ и однократную при 113 мэВ. Эти полосы характерны для водорода, локализованного в центре тетраэдрической позиции ОЦК решетки металла. При температуре 172°C гидрид переходит в ϵ -фазу, которая характеризуется тремя оптическими колебаниями водорода: 52,5; 112,5 и 210 мэВ, то есть водород занимает несимметричную позицию, для которой и характерно полное расщепление оптических мод. Наконец при понижении температуры гидрид переходит в β -фазу с энергией колебаний водорода 56 и 221 мэВ, характерной для октаэдрической позиции в ОЦК металле.

Авторы [22] интуитивно отнесли расположение водорода в ϵ -фазе в несимметричную позицию между тетраэдрической и октаэдрической позициями (рис.5). Проблема, однако, состоит в том, что потенциальный профиль между центрами тетраэдрической и октаэдрической позиций имеет форму треугольника с вершиной в том месте, где авторы предполагают локализацию водорода в ϵ -фазе!

На наш взгляд, единственный способ объяснения расположения водорода в несимметричной позиции - существование комплекса дефектов, внутри которого положение водорода в несимметричной позиции становится энергетически выгодным.

Простейшим таким комплексом может быть пара атомов водорода, расположенных в соседних октаэдрах и имеющих общий металлический атом (рис.6). Тогда в процессе релаксации первого атома водорода общий металлический атом толкает второй атом водорода с оси тетрагональности вбок, где он и останавливается к концу процесса релаксации между окта- и тетрапозициями (рис.6). Такой комплекс энергетически устойчив и имеет набор частот, соответствующий экспериментальному набору (рис.4, тонкие линии -

расчет, толстые - эксперимент). Следует заметить, что существование таких пар в ϵ -фазе пока не доказано дифракционными методами, возможно, из-за высокого некогерентного фона. В дейтериде ванадия V_2D ϵ -фаза отсутствует.

3. Расщепление оптических мод в твердых растворах редкая земля-водород

В ряде твердых растворов YN_x , ScH_x , LuH_x и других обнаружено сильное расщепление оптической моды водорода на двукратно вырожденную с энергией ~ 100 мэВ и однократно вырожденную с энергией ~ 140 мэВ [23].

Это расщепление кажется весьма странным, так как водород в элементах IIIA - группы находится в центре тетраэдров с полной кубической симметрией. Прямые расчеты с привлечением эмпирических зависимостей энергий колебаний от расстояния металл-водород [7] показывают, что отклонение от идеальности c/a гексагональных решеток IIIA - металлов может вызвать расщепление 3-4 мэВ, но никак не 30-50 мэВ. Предположение о сильной анизотропии потенциала Me-H в базисной плоскости и перпендикулярном направлении [24] кажется нефизичным, так как не наблюдается в гексагональных металлах в соседней IVA - группе и не укладывается в общие эмпирические зависимости энергии колебаний водорода от расстояния металл-водород [7].

Однако из дифракционных данных хорошо известно, что в этих твердых растворах водород формирует пары и цепочки вдоль оси c [25]. Наличие таких пар и взаимодействие их деформационных полей вызывает взаимное упругое расталкивание H-H - атомов, которого оказывается достаточно для объяснения существующего расщепления на основании одного изотропного потенциала IIIA - H - элементов.

К сожалению, пока неизвестна энергия колебания изолированного атома водорода в IIIA - металлах. Исходя из эмпирической зависимости частота-расстояния, мы оценили её как 125 мэВ. Тогда изотропный потенциал Y-H

(рис.7) дает для пары Н-Н - атомов, имеющих общий металлический атом вдоль оси c , расщепление 100 и 135 мэВ (рис.7). Уточнение энергии колебания изолированного атома водорода, которое можно попытаться измерить при высоких температурах или на образцах, закаленных с высоких температур, поможет определить и величину расщепления, возникающую из-за формирования комплекса Н-Н в редких землях.

4. Комплексы дефектов Н-Н в тантале

Методом каналирования быстрых ионов [2] было показано несимметричное расположение дейтерия в твердом растворе $TaN_{0.015}D_{0.005}$. С помощью нейтронной спектроскопии удалось подтвердить такую же локализацию водорода в твердых растворах $TaN_{0.03}$ и $TaV_{0.03}N_{0.03}$ [20,21].

Для объяснения измеренного экспериментального расщепления локальных мод в триплет была построена динамическая модель этого сплава.

Атом азота в твердом растворе TaN_x находится в октаэдрической позиции. Если атом водорода поместить в тетраэдр, имеющий общий металлический атом с этим октаэдром (рис.8а), то после релаксации атом водорода оказывается в несимметричной позиции с энергиями колебаний, близкими к экспериментальным. Однако в отличие от Н-Н - взаимодействия, атом азота вызывает значительные смещения в нескольких координационных сферах. Расчеты, довольно близкие к экспериментальным частотам, можно получить и для более удаленных N и Н - атомов (рис.8а), однако энергетический выигрыш образования такой пары в два раза ниже, чем в предыдущем случае (-0,15 и -0,30 эВ соответственно). Энергетический выигрыш считался как разность потенциальной энергии микрокристаллита с атомами внедрения N и Н, максимально удаленными друг от друга на несколько постоянных решетки, и потенциальной энергии комплексов, представленных на рис.8б. При максимальном удалении частоты колебаний азота и водорода не отличаются от таковых в бинарных системах TaN_x или TaH_x .

5. Моделирование процесса гидридообразования в твердом растворе водорода в ванадии в присутствии кислорода или без него

Данные по каналированию быстрых ионов [2] указывают на наличие взаимодействия кислорода с дейтерием в решетке ванадия. Однако экспериментальные нейтронодинамические данные для системы $VO_{0.06}H_{0.03}$ показали, что кислород не подавляет гидридообразование в ванадии (в отличие от кислорода в ниобии и азота в тантале), а только замедляет этот процесс [20,21]. По-видимому, это происходит из-за того, что в присутствии кислорода водород меняет свою локализацию с тетраэдрической на октаэдрическую. Эта же координация характерна для ближайшего к твердому раствору гидрида $\beta-V_2H$, который и образуется при охлаждении образца.

Так как с помощью нейтронной спектроскопии удалось наблюдать кинетику образования этого гидрида, то и целью моделирования взаимодействия кислорода и водорода в этой системе был механизм образования кластеров водорода, предшествующий выпадению гидрида. Мы проследили за изменением частоты колебаний водорода в октаэдрической позиции по мере приближения его к атому кислорода. Эта частота (рис.9) уменьшается с 60 до 53 мэВ при сближении атомов Н и О в соответствии с экспериментальными данными, полученными при понижении температуры тройного твердого раствора $VO_{0.06}H_{0.03}$ [20].

Подобные расчеты для Н-Н - пары атомов указывают, что при сближении их частота колебаний также уменьшается (рис.9). Однако эксперимент [20] указывает на противоположный ход частоты колебаний водорода при охлаждении бинарного раствора $VH_{0.03}$. По-видимому, в процессе образования гидрида из бинарного раствора превалирует другой механизм перехода водорода из тетра в октаэдрическую позицию перед образованием $\beta-V_2H$. Фукаи [26] предложил, что это может быть 1Т-4Т (рис.10) квантовый переход, когда водород делокализуется по четырём тетраэдрическим позициям вокруг

октаэдрической позиции 10. Этот процесс характеризуется изменением тетрагональности сплава [26] и постепенным увеличением частоты колебаний его в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности октапозиции.

6. *i-s* - взаимодействие в сплаве $Nb_{1-x}V_xH_y$

При низких концентрациях ванадия в ниобии $NbV_{0,008}H_{0,005}$ ванадий и водород слабо взаимодействуют друг с другом, снижая температуру выпадения гидридов ~30К [15].

В сплавах $Nb_{50}V_{50}H_y$ и $Nb_{10}V_{90}H_y$ ($y=5-10\%$) водород находится в октаэдрической позиции с энергией ~50 мэВ [18], имеет широкую полосу 115-135 мэВ, которую авторы относят к нескольким тетраэдрическим позициям с различным соотношением V:Nb атомов.

В сплавах, богатых ниобием, атом ванадия действует как ловушка для атомов водорода, мешая выпадению ϵ - $NbH_{0,7}$. Спектр водорода очень сложен в области 100-150 мэВ, но везде присутствует линия 36-38 мэВ, относительная интенсивность которой возрастает с уменьшением ванадия и водорода с $Nb_{90}V_{10}H_{10}$ до $Nb_{95}V_5H_1$. Авторы [18] относят её к октаэдру $Nb_4V_2^{(1,6)}$ (рис.11, обозначения [18]), у которого ванадиевые атомы расположены вдоль оси тетрагональности. В сплаве $Nb_{95}V_5H_1$ примерно 0,6% водорода находится в этой позиции, остальные 0,4% - в тетраэдрах Nb_1V_3 и $Nb_2V_2^{(1,2)}$, для которых предсказываются энергии колебаний водорода (100,8; 137,1 и 154,7 мэВ и 104,3; 153,3 и 156,2 мэВ соответственно). Экспериментальные данные для низких концентраций водорода в области 90-180 мэВ такие: 95; 117 и 129 мэВ.

В другой работе [17] авторы приходят к выводу, что часть водорода в сплаве $Nb_{93}V_7H_7$ выпадает в виде ϵ -гидрида, а небольшая доля его захватывается ванадием в октапорах $Nb_4V_2^{(1,2)}$, у которых, однако, один атом ванадия находится на оси тетрагональности, а другой - в плоскости, перпендикулярной ей (рис.11). По данным [17] экспериментальные энергии водорода в октапоре 40 и 90 мэВ, а их теоретические оценки - 40 и 99 мэВ.

И наконец в последней известной нам работе [19] для сплава $Nb_{95}V_5H_y$ ($y=0,5; 0,8$), авторы при 4К находят узкую полосу при 38 мэВ, широкую полосу при ~200 мэВ, которые они относят к $Nb_4V_2^{(1,6)}$, октаэдру (рис.11). Полосы в области 90-160 мэВ (100; 117; 180 мэВ) они относят как к тетраэдрически координированному водороду в позиции Nb_1V_3 , так и комбинированным модам 38 мэВ-ого фундаментального колебания в сочетании с решеточными колебаниями матрицы.

Проблема отнесения этих колебаний по приближенным оценкам [18] затруднена тем, что она не учитывает изменений расстояний металл-водород в релаксированном состоянии, а эти изменения, особенно в октапоре, не являются малыми величинами. Поэтому, видимо, авторы [18] не дают теоретической оценки колебаний водорода в октапоре.

В наших расчетах получены следующие значения энергии колебаний водорода в октапорах $Nb_4V_2^{(1,6)}$ (рис.11): двукратно вырожденное колебание 41 мэВ и невырожденное, поляризованное вдоль оси тетрагональности 199 мэВ, что хорошо совпадает с известными экспериментальными данными [17-19].

В тетрапоре $Nb_2V_2^{(1,2)}$, с ближайшими атомами ванадия (рис.11), наш расчет дает 102; 167 и 170 мэВ. В тетрапоре $Nb_2V_2^{(1,3)}$, с атомами ванадия вдоль оси тетрагональности (рис.11), наш расчет дает 106; 138 и 187 мэВ. В совокупности эти данные хорошо описывают экспериментальные данные [17-19]. В отличие от приближенных расчетных данных [18] наш расчет показывает, что в широкую полосу 180-200 мэВ высокочастотных колебаний водорода может вносить вклад и колебания в тетрапоре, а также предсказывает значения частот в октапоре исходя только из двух ЭПП для V-H и Nb-H.

7. *i-s* - взаимодействие в системе Ta-V-N

В отличие от водорода, который под воздействием *i-i(i')* и *i-s* - взаимодействий может сменить тип локализации или перейти в несимметричную позицию, р-элементы внедрения, по-видимому, изменяют свои фундаментальные

колебательные моды незначительно. Так, введение 3 ат.% ванадия в тантал приводит к сдвигу локальной двукратно вырожденной моды $\omega_{1,2}$ азота на 3,5 мэВ в сторону высоких частот и приводит к её уширению на 4 мэВ [27].

Таких небольших изменений, по-видимому, и следует ожидать, так как из-за большого размерного несоответствия р-элементов внедрения и октаэдрических позиций большинства переходных металлов атом внедрения туго сдавлен окружающими металлическими атомами, и появление в его ближайшем окружении s-атома, в принципе, мало меняет упругое взаимодействие *i* и s-атомов.

Для уточнения влияния атома ванадия в ближайшем окружении атома азота на его колебательный спектр были проведены расчеты различных V-N - комплексов.

Потенциалы взаимодействия Ta-N и V-N были установлены, как говорилось выше, на основании данных по бинарным системам. Слабым местом таких расчетов является потенциал Ta-V. При невысокой концентрации V влияние его на фонный спектр, как это видно из экспериментальных данных, незначительно, однако в области локализации атома замещения (ванадия) смещения соседних атомов могут быть существенны для нашей задачи. Мы ограничились простейшим вариантом - взяли потенциал Ta-V как среднее между потенциалом Ta-Ta и V-V (рис.2).

В этом случае расчеты дают следующую картину:

а). Если атомы N и V разнесены на несколько постоянных решетки, то энергии колебаний атомов азота не отличаются от таковых в чистом тантале и составляют 61 и 95 мэВ. (Эксперимент для $TaN_{0,03}$ дает $60 \pm 0,9$ и ~ 95 мэВ).

б). Если атом V находится на оси тетрагональности октапозиции как ближайший сосед атома азота, то энергии колебаний составят 63 и 97 мэВ (рис.12): Разность потенциальных энергий микрокристаллита с таким дефектом и дефектами в первом случае $\Delta E = -0,63$ эВ.

в). Если атом V поместить в плоскость, перпендикулярную оси тетрагональности, то энергии колебаний составят 58; 63 и 95 мэВ (рис.12). Разность потенциальных энергий с первым случаем составляет $-0,006$ эВ. Эксперимент дает 63 и ~ 95 мэВ.

Таким образом, максимальное смещение в сторону высоких частот дает s-атом ванадия в позиции ближайшего соседа на оси тетрагональности. По-видимому, эта позиция больше соответствует экспериментальным данным, так как статистически достоверно в эксперименте установлена только нижняя двукратно вырожденная частота. Возможно, что ужесточение колебания азота вдоль оси тетрагональности не замечено из-за относительно невысокого разрешения и слабой светосилы спектрометра ДИН-1ПИ в области больших передач энергии.

При расположении атома ванадия в плоскости, перпендикулярной оси тетрагональности, снимается вырождение этого колебания таким образом, что связь V-N дает усиление частоты этого колебания до 63 мэВ, а Ta-N - ослабление до 58 мэВ. Реально, на эксперименте, это означает, что линия только уширяется, но не смещается в сторону высоких частот в отличие от экспериментальных данных.

В пользу расположения атома ванадия на оси тетрагональности говорит также величина выигрыша потенциальной энергии для пары V-N ($-0,63$ эВ). Известно, например, что захват кислорода на ванадий в Nb [27] характеризуется энергией связи примерно 0,55 эВ. Такой большой выигрыш потенциальной энергии происходит из-за того, что подразмерный атом V по отношению к Nb и Ta снимает часть деформационной энергии, возникающей около атома внедрения.

IV. Выводы

1. Предложена простая схема расчета расщепления и сдвигов фундаментальных колебаний атомов внедрения при их взаимодействии или взаимодействии с

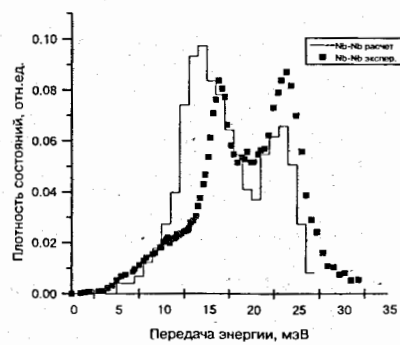
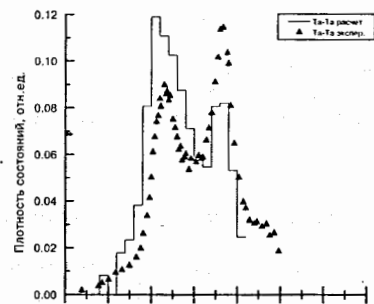
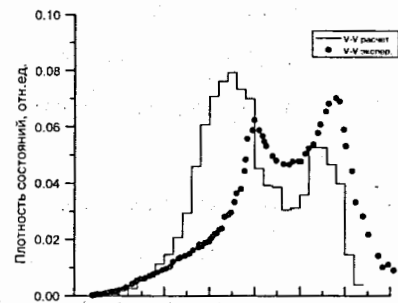


Рис.1. Экспериментальные данные (сплошные кривые) и расчет по микрокристаллиту (гистограмм) фонных спектров V, Ta и Nb

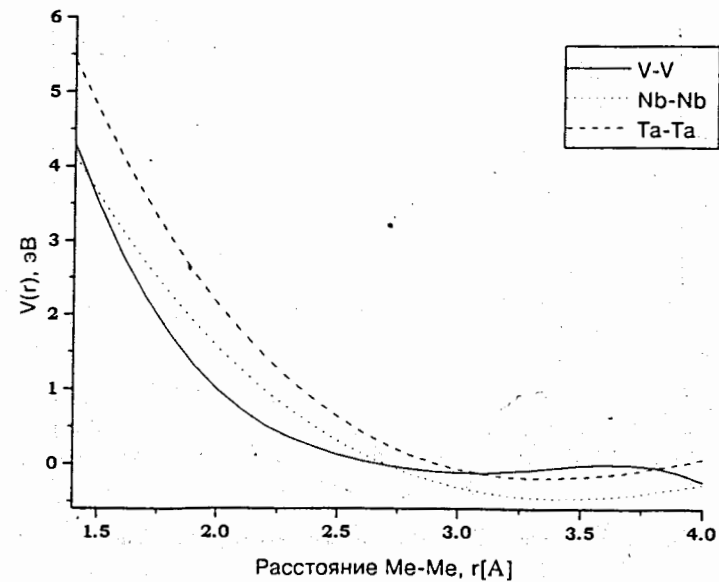


Рис.2. ЭПП для описания взаимодействия металл-металл

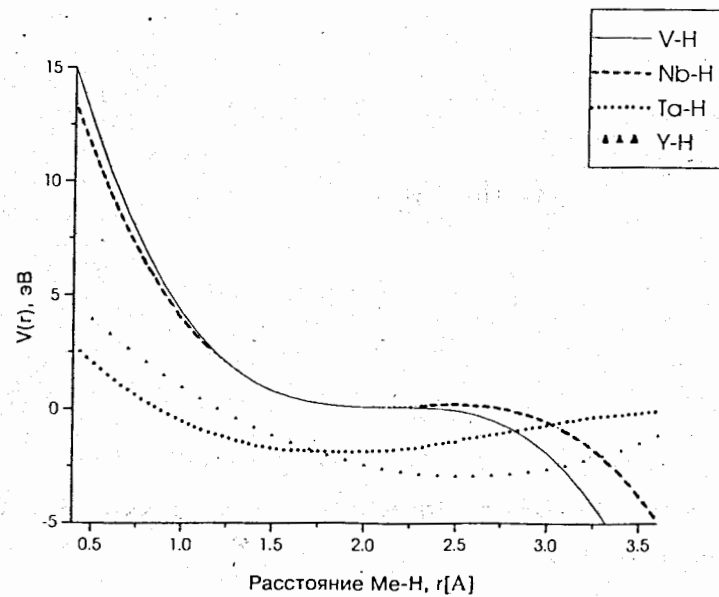


Рис.3. ЭПП для описания взаимодействия металл-водород

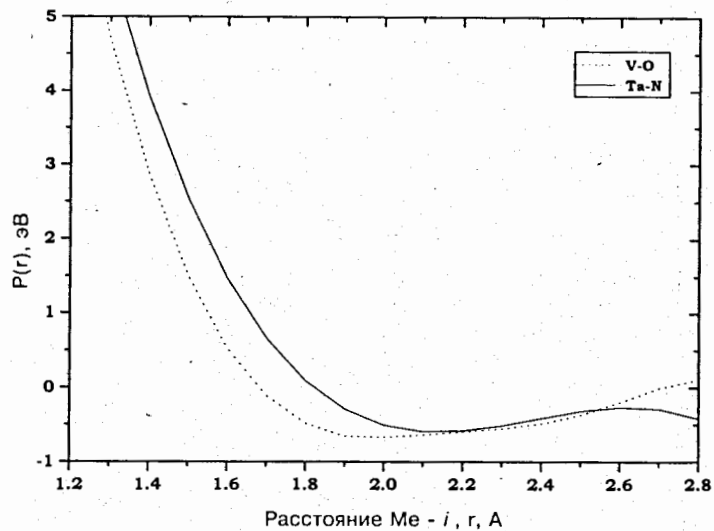


Рис.4. ЭПП для описания взаимодействия V-O и Ta-N

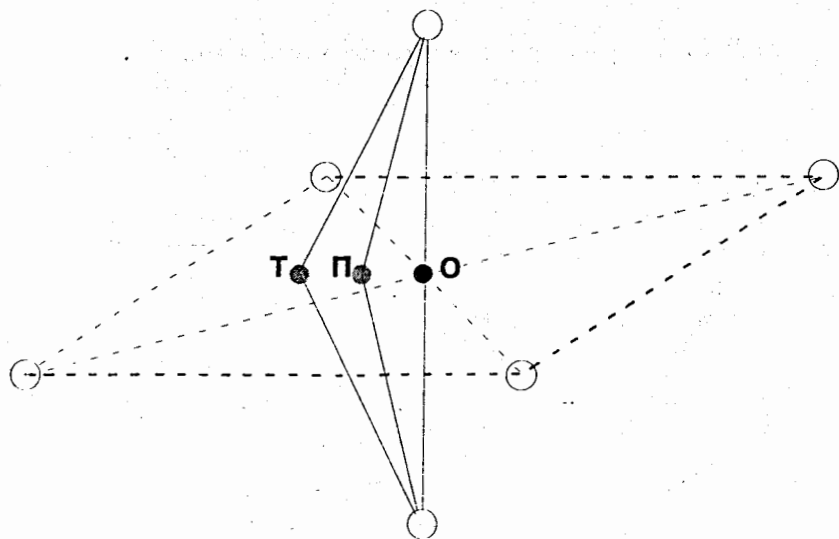


Рис.5. Локализация водорода в тетраэдрической (Т), октаэдрической (О) и промежуточной (Р) позициях

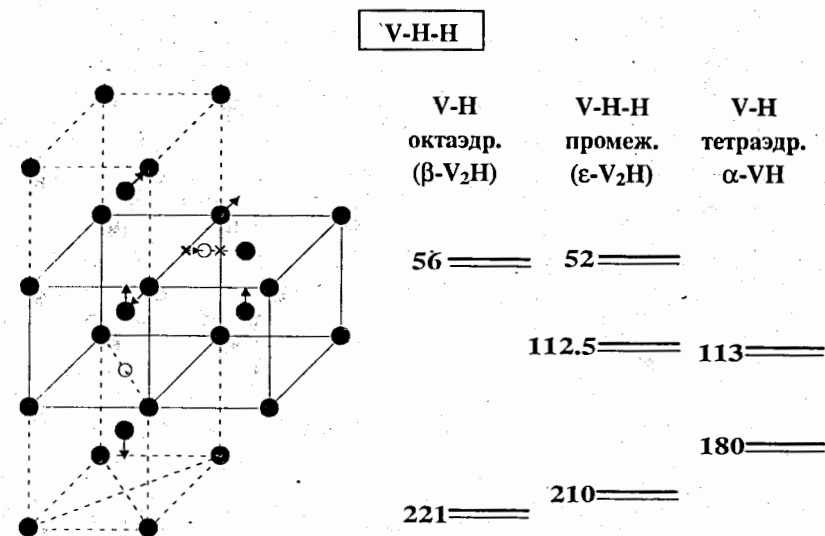


Рис.6. V-H-H - комплекс в гидриде V₂H

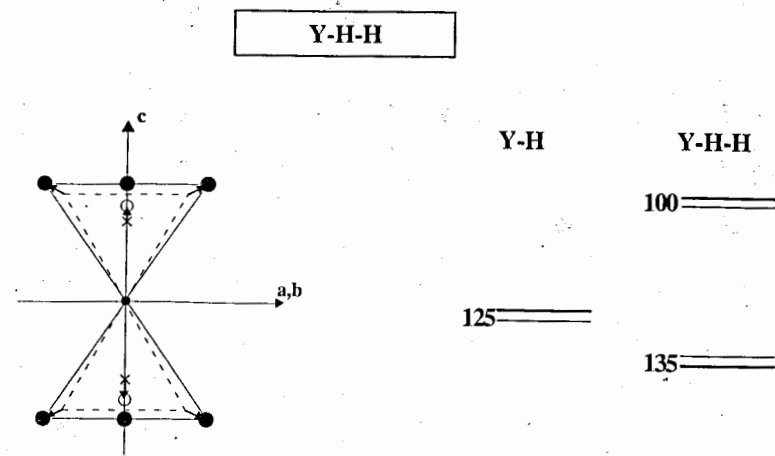


Рис.7. Y-H-H - комплекс в твердом растворе α -YH_x

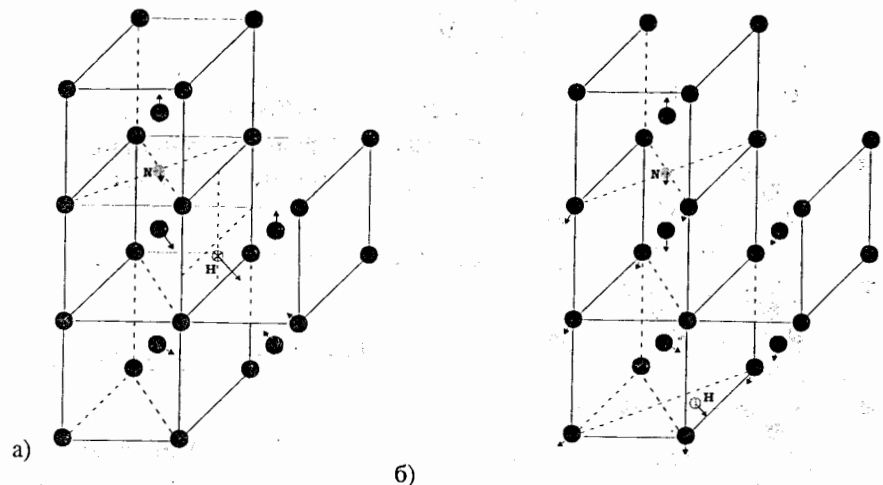


Рис.8. Ta-N-H - комплексы в α - Ta_NxH_y с различным расстоянием между атомами внедрения: а) N и H в соседних ячейках, б) N и H через ячейку

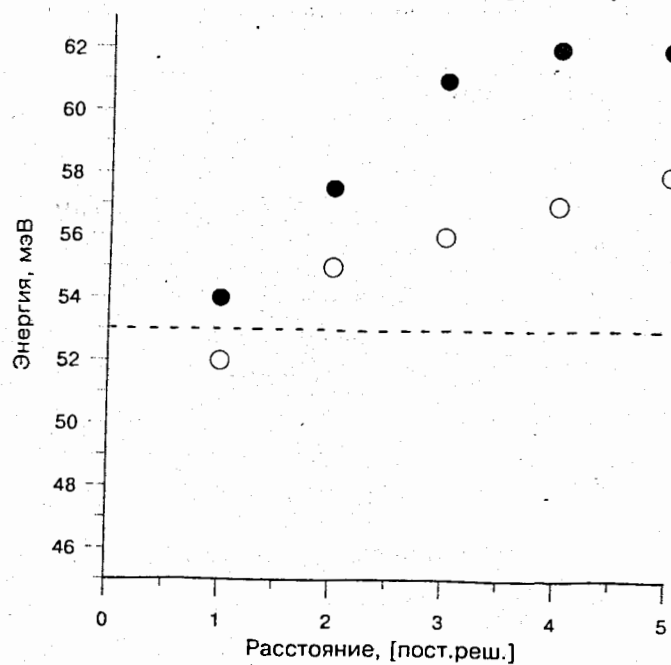


Рис.9. Кинетика гидридообразования в α -растворах VO_xH_y и VH_x

Таблица

Коэффициенты сплайнов потенциалов межатомного взаимодействия

$$\varphi(r) = a_0 + a_1r + a_2r^2 + a_3r^3 + a_4r^4 + a_5r^5, \quad r \text{ в } [\text{Å}]$$

| Взаимодействие | Интервал, $r, [\text{Å}]$ | a_0 | a_1 | a_2 | a_3 | a_4 | a_5 |
|----------------|---------------------------|---------|----------|---------|---------|--------|--------|
| V-V | 3.63+3.17 | 53.2184 | -48.1652 | 14.4208 | -1.4300 | | |
| | 3.17+2.53 | 4.61244 | -2.17482 | -0.0871 | 0.0955 | | |
| | 2.53+0.10 | 32.0981 | -3.40825 | 12.2589 | -1.4961 | | |
| Nb-Nb | 4.00+0.10 | 15.9915 | -11.8644 | 2.7799 | -0.2012 | | |
| Ta-Ta | 3.96+0.10 | 21.4202 | -16.5102 | 4.0849 | -0.3229 | | |
| Nb-H | 2.60+1.00 | 24.4397 | -33.1466 | 14.913 | -2.2134 | | |
| Ta-H | 2.65+1.00 | 6.46979 | -10.8108 | 4.35971 | -0.5166 | | |
| V-H | 2.60+1.00 | 28.0317 | -39.4896 | 18.5993 | -2.9205 | | |
| Y-H | 3.00+1.00 | 7.63000 | -8.3130 | 1.6300 | | | |
| Ta-N | 2.64+2.14 | 73.5773 | -95.2585 | 40.4208 | -5.6564 | | |
| | 2.14+1.00 | 72.4320 | -93.5200 | 39.6100 | -5.5000 | | |
| V-O | 2.80+2.05 | 1374.57 | -3002.00 | 2611.87 | -1132.0 | 244.33 | -20.99 |
| | 2.05+1.00 | 100.640 | -145.405 | 69.3968 | -11.015 | | |

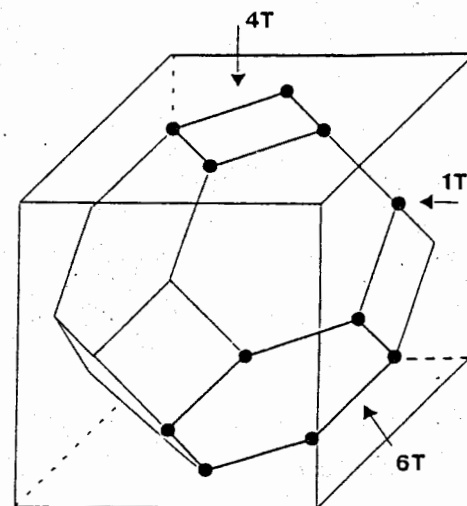


Рис.10. Типы междузлий в ОЦК - структуре

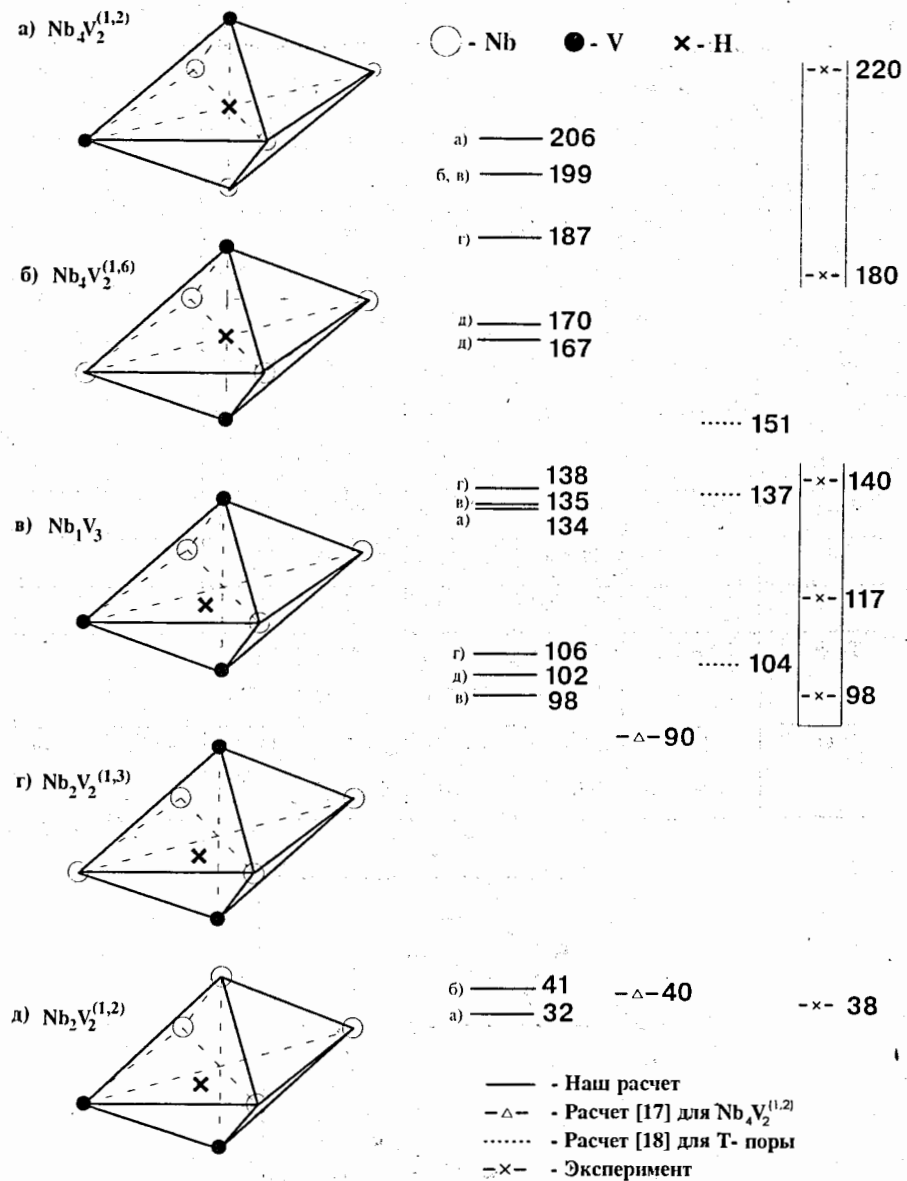


Рис.11. Расчетные значения фундаментальных ЛМ водорода в твердом растворе $Nb_{95}V_5H_1$ и сравнение с экспериментами [17-19] и расчетами [17,18]

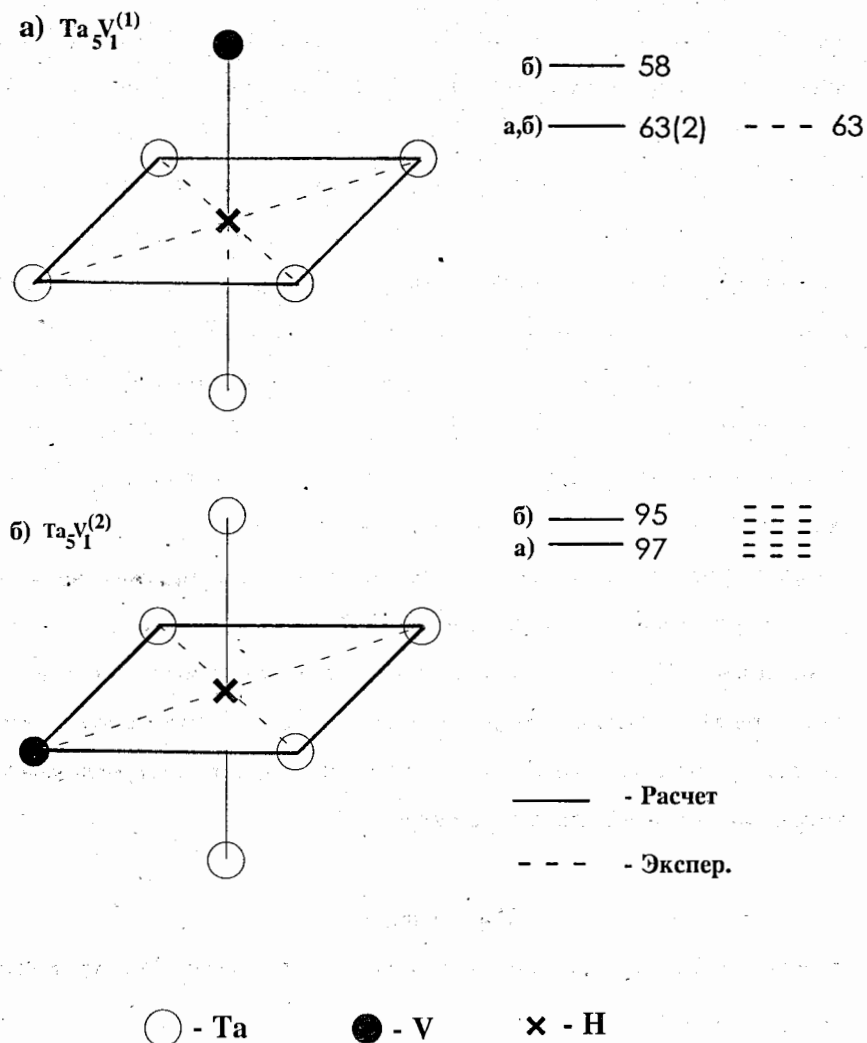


Рис.12. Расчетные значения фундаментальных ЛМ азота в твердом растворе $TaV_{0.03}Nb_{0.03}$ для различных позиций ванадия: на оси тетрагональности $Ta_5V_1^{(1)}$ или в плоскости, перпендикулярной ей $Ta_5V_1^{(2)}$, и сравнение их с экспериментальными данными [27]

другими дефектами. Разработан комплекс программ динамики решетки микрокристаллита с дефектами "Relax" и "Densy" для реализации этих расчетов на ПК.

2. Получены ЭПП на основании нейтроноспектроскопических данных бинарных систем.
3. Расчетная методика успешно была использована для описания комплексных дефектов в гидридах и твердых растворах V_2H ; YN_x ; TaN_xH_y ; NbV_xH_y и VO_xH_y . Расчетные данные описывают экспериментальные данные, полученные с помощью нейтронной спектроскопии, объясняют ряд данных, которые невозможно объяснить в рамках простых силовых моделей без учета процессов релаксации вокруг дефектов.
4. Показан существенно меньший эффект влияния взаимодействий дефектов для случая тяжелых атомов внедрения ($i=C, O, N$).
5. Простейшие ЭПП могут быть улучшены с привлечением современных вычислительных методов твердого тела: методов погруженного атома, квантовых расчетов, данных по внутреннему трению и термодинамике твердых растворов и диффузии примесей.

Литература

1. А.Новик, Б.Берри, Релаксационные явления в кристаллах. М., Атомиздат: 1975, 472 с.
2. H.D.Carstjanen, Phys.Stat.Sol., 59, (1980) 11.
3. P.Kofstadt and W.E.Wallace, J.Am.Chem.Soc., 81 (1959) 5019.
4. G.Pfeiffer and H.Wipf, J. Phys. F: Metal Phys., 6 (1976) 167.
5. K.Rosan and H.Wipf, Phys.Stat.Sol.(a), 38 (1976) 611.
6. Т.Шпрингер, Исследование колебательного спектра гидридов металлов с помощью нейтронной спектроскопии. В кн.: Водород в металлах. - М.: Мир, 1981, 1, 24.

7. В.В.Сумин, ФТТ, 39 (1997) 23.
8. R.A.Johnson, G.J.Dienes, A.C.Damask, Calculations of the energy and migration characteristics of carbon and nitrogen in α -Fe and V.- Acta Met., 1964, 12, 1215.
9. Х.Дж.Гольдшмидт, Сплавы внедрения. М., Мир: 1971, 425 с.
10. В.В.Покропивный, В.В.Огородников, Топологический набор межатомных потенциалов для ОЦК - переходных металлов. Деп. ВИНТИ, 1989, N2733-В89, 32.
11. В.П.Жуков, В.Г.Капинос, Ю.В.Кеворкян, Г.Б.Федеров, ФТТ, 19 (1977) 3126.
12. В.П.Жуков, В.Г.Капинос, Ю.В.Кеворкян, Г.Б.Федеров., Препринт ИЭА им. И.В.Курчатова, 1977, N2889, 15.
13. V.V.Sumin, S.A.Danilkin, V.P.Minaev, Phys. B., 174 (1991) 241-245.
14. П.Дин, Колебательные спектры неупорядоченных систем. Численные результаты. В кн. Вычислительные методы в теории твердого тела - М.: Мир, 1975, 216.
15. A.Magerl, J.J.Rush, J.M.Rowe, D.Richter, H.Wipf, Phys.Rev.B, 27 (1983) 927.
16. D.Richter, J.J.Rush and J.M.Rowe, Phys.Rev.B, 27 (1983) 6227.
17. M.A.Pick, S.M.Shapiro and A.M.Stoneham, J. Phys.F: Met.Phys., 16 (1986) 961.
18. R.Hempelmann, D.Richter, J.J.Rush and J.M.Rowe, J. of the Less-Common Metals, 172-174 (1991) 281.
19. R.Hempelmann, D.Richter, J.J.Rush and J.M.Rowe, J. of Alloys and Compounds 231 (1995) 144.
20. В.В.Сумин, Ч.Гантулга, ФММ, 82 (1996) 115.
21. V.V.Sumin, Ch.Gantulga, J. of Alloys and Compounds, 253-254 (1997) 275.
22. D.Klauder, V.Lotther, H.Schener, Solid State Comm., 32 (1979) 617.
23. T.J.Udovic, J.J.Rush, N.F.Berk, I.S.Anderson, J.N.Daou, P.Vajda and O.Blaschko, Z. fur Physikalische Chemie, 179 (1993) 349.

24. I.S.Anderson, J.J.Rush, T.J.Udovic, J.M.Rowe, Phys.Rev.Lett., 57 (1986) 2822.
25. T.J.Udovic, J.J.Rush, I.S.Anderson, J.N.Daou, P.Vajda and O.Blaschkò, Phys.Rev. B, 50 (1994) 3696.
26. H.Sugimoto and Y.Fukai, Phys.Rev. B, 22 (1980) 670.
27. С.А.Данилкин, В.П.Минаев, В.В.Сумин, Препринт ФЭИ-2349, Обнинск, 1994, 13.

Рукопись поступила в издательский отдел
11 сентября 1998 года.

Сумин В.В., Музыка А.Ю., Чимид Г.

P14-98-253

Моделирование комплексов дефектов
в твердых растворах внедрения переходных металлов

Предложен новый метод, и разработан комплекс программ по расчету сдвигов и расщеплений фундаментальных колебаний атомов внедрения при их взаимодействии друг с другом и другими дефектами.

Учет релаксации решетки вокруг дефектов и упругого взаимодействия полей искажений позволил объяснить ряд экспериментальных результатов по расщеплению локальных мод, которые невозможно было объяснить ранее без такого учета.

Работа выполнена в Лаборатории нейтронной физики им. И.М.Франка ОИЯИ.

Препринт Объединенного института ядерных исследований. Дубна, 1998

Перевод авторов

Sumin V.V., Chimid G., Muzychka A.Yu.

P14-98-253

Modeling of Complexes of Defects in Solid Solution
of Transition Metals

A new method for the calculation of splitting of the fundamental local modes was proposed. It takes account of the relaxation of metal atoms around the defects and the elastic interaction of the deformation fields.

This approach allows one to explain the neutron spectroscopy results, which was impossible to explain by the force constant approach.

The investigation has been performed at the Frank Laboratory of Neutron Physics, JINR.

Preprint of the Joint Institute for Nuclear Research. Dubna, 1998