

Д-18

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На правах рукописи

ДАНИЛКИН СЕРГЕЙ АНДРЕЕВИЧ

УДК 539.2

**Динамика решетки и примесные  
колебания в твердых растворах  
внедрения ванадия и ниобия  
с кислородом и азотом**

**[01.04.01 — экспериментальная физика]**

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

Дубна — 1986

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

Научные руководители: кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник ПАРФЕНОВ В. А.

кандидат технических наук, старший научный сотрудник СУМИН В. В.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор СОЛОВЬЕВ С. П.

доктор физико-математических наук, старший научный сотрудник АКСЕНОВ В. Л.

Ведущее предприятие — Институт атомной энергии им. И. В. Курчатова.

Защита состоится «19» мая . . . 1986 года в . 15<sup>00</sup> час. на заседании специализированного совета Д 047.01.05 при Лаборатории нейтронной физики и Лаборатории ядерных реакций Объединенного института ядерных исследований (г. Дубна Московской обл.).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИЯИ.

Автореферат разослан «08» апреля . . . 1986 г.

Ученый секретарь специализированного совета

ТАРАН Ю. В.

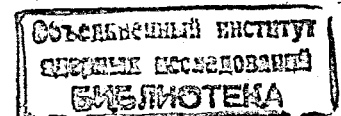
Актуальность темы. В связи с проблемой создания конструктивных материалов для реакторов на быстрых нейтронах и термоядерных установок, работающих в сложных условиях излучений, высоких температур, напряженном состоянии и агрессивных средах, всё больший интерес вызывает вопрос влияния примесей внедрения (O, N, C, H) на свойства переходных металлов. Примеси внедрения образуют с металлами твердые растворы и фазы внедрения. Внедренные атомы искажают кристаллическую решетку атомов металла, взаимодействуют с дислокациями и другими дефектами, что приводит к существенному изменению механических и физико-химических свойств металлов и сплавов. В связи с этим актуальное значение приобретают исследования этих явлений на микроскопическом уровне, в том числе и исследования по динамике решетки и примесным колебаниям в фазах внедрения переходных металлов с кислородом и азотом.

Наиболее прямые и точные данные о динамике атомов в металлах дают методы нейтронной спектроскопии. Спектры неупругого рассеяния нейтронов (НН) содержат информацию о плотности колебаний кристалла, что позволяет получать важные характеристики силового взаимодействия атомов металла и примеси.

В настоящей работе методом рассеяния медленных нейтронов исследовались фазы внедрения ванадия и ниобия с кислородом и азотом — характерные представители фаз внедрения ОЦК переходных металлов. Изучались первичные ( $\alpha$ ) твердые растворы  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $MO_x$  (для ОЦК-металлов это, как правило, фазы с содержанием внедренных атомов в несколько ат.%) и фазы ванадий-кислород с концентрацией кислорода до  $\approx 20$  ат.%. Фазы  $VO_x$  ( $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ ) отличались степенью тетрагональности решетки атомов ванадия и структурами упорядочения атомов внедрения.

Цель работы состояла в получении систематических данных по динамике кристаллической решетки и примесным колебаниям в фазах внедрения ванадия и ниобия с кислородом и азотом:

- определении характеристик колебаний внедренных атомов кислорода и азота в ванадии и ниобии,
- исследовании влияния степени тетрагональности решетки атомов ванадия, упорядоченности в подрешетке атомов кислорода, а также концентрации внедренных атомов на динамические характеристики,
- определении параметров взаимодействия металл-внедренный атом и описании на основе существующих модельных представлений ди-



намики решетки исследуемых фаз.

**Научная новизна.** Впервые методом рассеяния медленных нейтронов получены дважды-дифференциальные сечения (ДДС) рассеяния медленных нейтронов  $\alpha$ -твердых растворов внедрения  $VO_{0,03}$ ,  $VN_{0,05}$ ,  $NbO_{0,03}$ ,  $\alpha'$ - $VO_{0,11}$ ,  $\beta'$ - $VO_{0,2}$  (300 К) и  $\beta$ - $VO_{0,2}$  (720 К).

Во всех исследованных фазах экспериментально обнаружены примесные колебания внедренных атомов, расщепленные на две полосы в связи с тетрагональной точечной симметрией октаэдрической (O) позиции в ОЦК решетке. Впервые определены частоты и ширины примесных полос колебаний атомов кислорода и азота в ванадии и кислорода в ниобии. Установлено, что уменьшение частот колебаний атомов кислорода в ниобии и в  $\alpha'$ - и  $\beta'$ -фазах  $VO_x$  по сравнению с частотами в  $\alpha$ -твердом растворе  $VO_x$  коррелирует с увеличением расстояния металл-внедренный атом в этих фазах.

Экспериментально наблюдается различная степень деформации спектра колебаний атомов матрицы в  $\alpha$ -фазах  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$  и в тетрагональных фазах  $\alpha'$ ,  $\beta'$ - и  $\beta$ - $VO_x$  по сравнению со спектром ванадия. Впервые обнаружены особенности при  $E \approx 44-45$  мэВ в спектрах фаз на основе ванадия, обусловленные деформацией спектра колебаний атомов ванадия в присутствии внедренных атомов ( $E = \hbar\omega = E - E_0$ , передача энергии при рассеянии нейтрона).

В приближении изолированного внедренного атома, связанного гармоническим взаимодействием с атомами металла (Blaessel G., et al., 1968) получены выражения для частот колебаний атомов кислорода и азота в  $\alpha$ - $VO_x$  и  $VN_x$  впервые определены константы взаимодействия  $V-O$  и  $V-N$ . Получены оценки частот колебаний атомов кислорода и азота в ванадии и ниобии на основе потенциалов Джонсона и Тивари (Johnson R.A., 1964; Tewary V.K., 1973).

Впервые рассчитаны спектры частот неупорядоченных твердых растворов ванадий-кислород в псевдослучайном приближении (Rahman A., 1976) и в модели, предложенной Рафизаде (Rafizadeh H., 1981). Вычислена энергетическая зависимость среднего квадрата векторов поляризации атомов кислорода в  $\beta$ - $VO_{0,2}$ .

**Научная и практическая ценность.** Полученные в данной работе результаты по динамике решетки фаз внедрения  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$ , в частности данные по частотам колебаний внедренных атомов кислорода и азота, имеют как самостоятельное значение, так и могут быть полезными при интерпретации результатов по другим системам внедрения и при дальнейшем развитии теории кристалла с дефектами.

Константы силового взаимодействия атомов кислорода и азота с ванадием могут использоваться при конструировании потенциалов взаимодействия ванадий-кислород, ванадий-азот и ниобий-кислород. С помощью этих потенциалов могут быть описаны такие явления, как: диффузия внедренных атомов, взаимодействие внедренных атомов с дислокациями и другими дефектами, включая радиационные; определены фазовые равновесия и структура сплавов внедрения и др.

**Апробация работы.** Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на IX (Обнинск, 1976) и XI (Ташкент, 1980) совещаниях по координации научно-исследовательских работ, выполненных на исследовательских ядерных реакторах; на У1 (Свердловск, 1977), У111 (Урмала, 1985) Всесоюзных совещаниях и Рабочем совещании (Гатчина, 1983) по использованию нейтронов в исследованиях по физике твердого тела.

По материалам диссертации выпущено 9 публикаций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы. Полный объем работы составляет 168 стр. машинописного текста, в том числе 38 рисунков, 5 таблиц и список литературы из 131 наименования.

#### СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении кратко излагается актуальность темы, сформулирована постановка задачи исследования. Обоснован экспериментальный метод ее решения и определены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе приведен обзор экспериментальных и теоретических результатов по исследованию динамики решетки фаз внедрения. Обсуждаются имеющиеся в настоящее время экспериментальные результаты, полученные методами нейтронной спектроскопии, в основном по гидридам переходных металлов.

Рассматриваются теоретические вопросы динамики изолированных внедренных атомов и методы расчета спектров неупорядоченных сплавов. Обсуждаются постановка задачи, выбор объектов исследования и теоретических моделей динамики решетки для описания колебаний решетки исследованных фаз.

Вторая глава посвящена вопросам экспериментального метода. Описываются способ приготовления и структура образцов, методика измерений спектров НРН и получения ДДС рассеяния нейтронов. Рассматриваются также вопросы связи ДДС с динамическими характеристиками фаз внедрения.

Исследуемые сплавы представляли собой поликристаллические металлургические порошки с размером частиц до 1-2 мкм, полученные из слитков. Слитки изготавливались многократной переплавкой смесей V с  $V_2O_5$  (фаза  $VO_x$ ), V с VN ( $\alpha$ -фаза  $VN_x$ ) и Nb с  $Nb_2O_5$  ( $\alpha$ -фаза  $NbO_x$ ). Плавка осуществлялась в электродуговой печи в атмосфере аргона. Однофазность образцов контролировалась рентгенографически и нейтронографически.

Исследованы следующие составы:  $VO_{0.03}$ ,  $VO_{0.11}$ ,  $VO_{0.2}$ ,  $VN_{0.05}$ ,  $NbO_{0.03}$ . Сплавы  $VO_{0.03}$ ,  $VN_{0.05}$  и  $NbO_{0.03}$  - это ОЦК-твердые растворы; в которых примеси внедрения занимают О-позиции. Фазы  $\alpha'$ - $VO_{0.11}$  и  $\beta'$ - $VO_{0.2}$  имеют ОЦТ-структуру и упорядочены по кислороду: в  $\alpha'$ -фазе кислородом заняты  $O_7$  и  $O_8$ -позиции, в  $\beta'$ -фазе -  $O_2$ -позиции. При  $t \approx 400^\circ C$  происходит фазовый переход  $\beta' \rightarrow \beta$ ; атомы кислорода в  $\beta$ -фазе занимают  $O_2$ -позиции случайным образом (Nishiyama M., 1974; Niida K., 1974). Параметры решетки исследованных фаз приведены в таблице I.

Измерение спектров НРН проводилось на спектрометрах по времени пролета ДИП-1М, ДИП-2ПИ, созданных ФЭИ на базе импульсных реакторов ИБР-30 и ИБР-2 ЛФФ ОИЯИ, и спектрометре холодных нейтронов ИАЗ им. И.В. Курчатова.

При измерениях спектров НРН образец сплава в контейнере помещался в вакуумируемую камеру образца спектрометра. Использовались плоские контейнеры с окнами из алюминиевой фольги толщиной  $\approx 0,1$  мм. Пропускание образцов составляло  $\geq 80\%$ . Вес образца на пучке, как правило, составлял 300-500 г.

Из экспериментальных спектров НРН после вычитания фона, как правило, вычислялись ДДС рассеяния медленных нейтронов. При этом в экспериментальные спектры вводились поправки на эффективность детекторов и ослабление потока нейтронов в образце и нейтронноводах. Абсолютная нормировка сечений осуществлялась по интенсивности упругого рассеяния на образце ванадия. Полученные таким образом экспериментальные ДДС включают эффекты конечного разрешения спектрометра и вклады многократных процессов рассеяния.

В твердых растворах ванадий-кислород, ванадий-азот и т.п. сечение рассеяния состоит из вкладов от атомов металла-матрицы и от внедренных атомов, поэтому для правильной интерпретации спектров НРН этих фаз необходимо знать поведение средних квадратов векторов поляризации атомов компонентов твердого раствора. Такие расчеты для фаз  $VO_x$  были выполнены и показали, что можно качественно связать низкочастотную ( $E \lesssim 40$  мэВ для фаз  $VO_x$ ) часть ДДС

с рассеянием, главным образом, на ванадии, а область передач энергии  $E \gtrsim 40$  мэВ - с рассеянием, в основном, на атомах внедрения. Граница между двумя областями спектра находится вблизи  $\omega_m$  - максимальной частоты спектра кристалла без примеси, поэтому в дальнейшем область частот  $0 \leq \omega \leq \omega_m$  в ДДС называется область колебаний атомов матрицы, а область частот  $\omega \gtrsim \omega_m$  - область примесных колебаний.

В третьей главе приводятся результаты измерений спектров НРН  $\alpha$ -твердых растворов  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$ . Полученные данные анализируются на основе динамической модели для изолированного внедренного атома.

На рис. I-4 показаны спектры  $VO_{0.03}$ ,  $VN_{0.05}$  и  $NbO_{0.03}$  [1,2]. Спектры  $\alpha$ -фаз качественно подобны и состоят из области колебаний атомов матрицы, которая сохраняет характерную для чистого металла форму, и области примесных колебаний, в которой отчетливо наблюдаются особенности, связанные с рассеянием на внедренных атомах.

В области колебаний атомов матрицы внедренные атомы приводят к уширению особенностей спектра и смещению границы области колебаний атомов металла в сторону больших энергий на несколько мэВ (в  $\alpha$ - $VO_{0.03}$  смещение границы незначительно, однако наблюдается увеличение наклона границы, а среднеквадратичная частота спектра колебаний атомов металла увеличивается на  $\approx 15\%$  по сравнению с ванадием). Ужесточение спектров частот при внедрении в ванадий и ниобий атомов кислорода и азота обусловлено не только изменением силовых постоянных взаимодействия атомов металла вблизи дефекта, включая образование сильной связи с внедренным атомом, но и изменением в электронной экранировке взаимодействия атомов металла. Внедренные атомы (O, N) приводят к уменьшению плотности электронных состояний на уровне Ферми в ванадии и ниобии (Koch C.C., 1974; Noh S., 1970), что сопровождается увеличением скорости продольного звука (Sommerhal I.v., 1974), т.е. ужесточением спектра.

В области энергий, превышающих  $\hbar\omega_m$ , в спектрах НРН фаз на основе ванадия (рис. I-3) наблюдаются особенности при  $E \approx 44-45$  мэВ, обусловленные, как показывают модельные расчеты, деформацией спектра колебаний атомов матрицы, вызванной внедренными атомами. В ДДС  $NbO_{0.03}$  (рис. 4) подобная особенность наблюдается при  $E \approx 33$  мэВ, однако и ДДС ниобия имеет в этой области энергий примерно

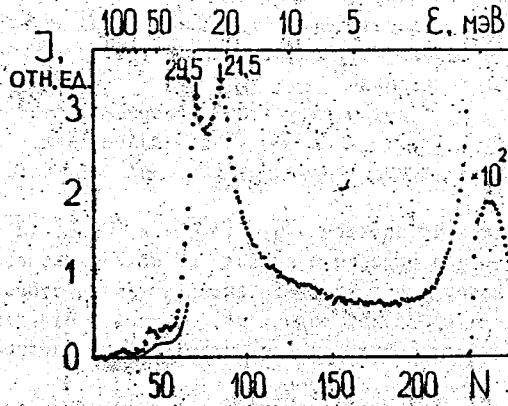


Рис. 1. ... - Спектр НРН  $\alpha$ - $V_2O_5$ .  $E_0 = 4,82$  мэВ.  
 — - Спектр ванадия.

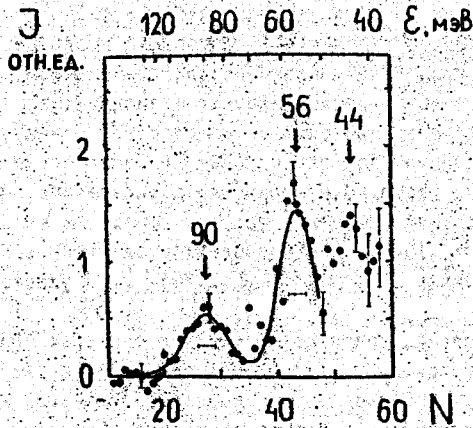


Рис. 2. Спектр НРН на примесных колебаниях в  $\alpha$ - $V_2O_5$  (спектр ванадия вычтен).

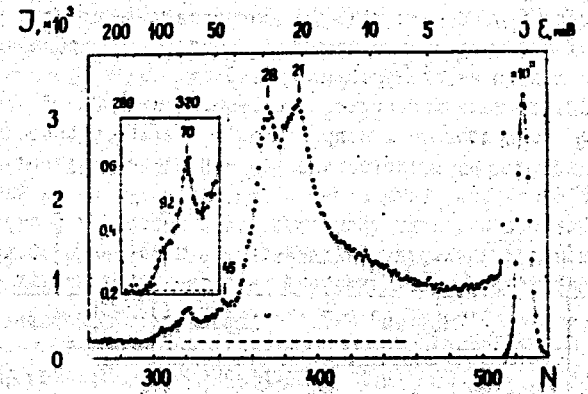


Рис. 3. Спектр НРН  $\alpha$ - $VN_{905}$ .  $E_0 = 9,93$  мэВ.

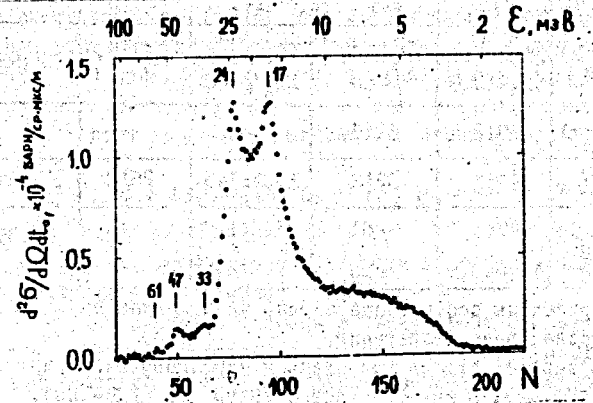


Рис. 4. ДКС рассеяния нейтронов.  $\alpha$ - $Nb_2O_5$ , усредненное в диапазоне углов рассеяния  $45 - 90^\circ$ .  $E_0 = 4,82$  мэВ. Широкий максимум в низкоэнергетической области ( $E \approx 3 - 9$  мэВ) связан с когерентными эффектами.



такую же величину, что не позволяет делать однозначные утверждения о природе данной особенности в ДС  $NbOq_03$ .

Характеристики примесных полос колебаний атомов внедрения в  $\alpha$ -фазах  $VOq_03$ ,  $VNq_05$  и  $NbOq_03$ , определенные из спектров НРН (рис. 1-4), приведены в таблице I. Наблюдаемое расщепление примесной полосы на два уровня с частотами  $\omega_{1,2}$  и  $\omega_3$  обусловлено тетрагональной точечной симметрией О-позиции в ОЦК решетке. Колебание  $\omega_3$  поляризовано в направлении к ближайшим соседям металла, дважды вырожденное колебание  $\omega_{1,2}$  - в перпендикулярной плоскости.

Таблица I

Частоты и ширины примесных полос в твердых растворах ванадий-кислород, ванадий-азот и ниобий-кислород.

Параметры кристаллической решетки исследованных фаз.

Фаза	Частоты		Ширины <sup>1)</sup>		Параметры решетки	
	$\hbar\omega_{1,2}$ (мэВ)	$\hbar\omega_3$ (мэВ)	$\Delta\hbar\omega_{1,2}$ (мэВ)	$\Delta\hbar\omega_3$ (мэВ)	a (Å)	c (Å)
$\alpha$ - $VOq_03$	56±1,4	90,2±3,1	10,2±0,6	25,2±2,0	3,03	-
$\alpha$ - $VOq_11$ 2)	58,8±3,6	82,6±5,8	12,2±1,5	25,7±3,9	3,11	2,99
	56±1	78±3	11±1	28±3		
$\beta$ - $VOq_2$ 3)	58,4±2,0	79,5±7,2	11,6±1,1	29,7±5,1	2,99	3,32
	56,9±0,8	~ 80	11,7±1,6	-		
$\beta$ - $VOq_4$ 4)	59±2	82±9	14±3	-	-	-
$\alpha$ - $VNq_05$	70±1	92±2	14,4±1,5	26±2	3,04	-
$\alpha$ - $NbOq_03$ 5)	47±1	~ 61	6,2±1,0	-	3,31(4)	-
	45,6±0,9	~ 58	9,4±2,0	-		

- 1) Приведены собственные ширины на половине высоты максимума после учета разрешения.
- 2) В верхней строке приведены данные, полученные при  $E_0=8,15$  мэВ (ДНН-1М); в нижней - при  $E_0=9,93$  мэВ (ДНН-2ПН).
- 3) В верхней строке приведены данные, полученные при  $E_0=8,2$  мэВ, в нижней - при  $E_0=33,5$  мэВ (ДНН-1М).
- 4) Приведены данные для 720 К,  $E_0=8,2$  мэВ (ДНН-1М).
- 5) В верхней строке приведены данные, полученные при  $E_0=4,82$  мэВ (спектрометр холодных нейтронов), в нижней - при  $E_0=9,93$  мэВ (ДНН-2ПН).

Из данных, приведенных в таблице I видно, что частоты колебаний атомов кислорода в ниобии существенно ниже, чем в ванадии. Это может быть связано с ослаблением взаимодействия металл-внедренный атом при увеличении межатомного расстояния (расстояния  $R_1$  и  $R_2$  от атомов кислорода до первых и вторых соседей атомов металла в ниобии больше, чем в ванадии, т.к. у ниобия больше параметр решетки).

Частоты колебаний атомов азота и кислорода в ванадии соотносятся более сложным образом: частоты колебаний более легкого атома азота выше, чем кислорода, но увеличение частоты не соответствует отношению масс внедренных ионов ( $\sqrt{M_o/M_N}$ ). Очевидно, в данном случае, несмотря на близкие значения расстояний металл-примесь (Телулу В.К., 1973), важными оказываются различия в размерах и электронной структуре внедренных ионов, что приводит к разному силовому взаимодействию V-N и V-O (таблица 2).

Для описания динамики изолированного внедренного атома применительно к  $\alpha$ -фазам  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$  использовался формализм, развитый в работе Блаэссера и др. для гидридов металлов, в которых водород находится в тетраэдрических позициях. Записав матрицу взаимодействия  $M_{SA}(l)$  для случая октаэдрического окружения, при учете взаимодействия атома внедрения с первыми ( $\gamma_1$ ) и вторыми ( $\gamma_2$ ) соседями и матрицу функции Грина  $G_{ii}(l, l'; \omega)$  для околоримесных атомов металла, можно получить следующие выражения для частот колебаний внедренного атома в О-позиции ОЦК-решетки [3]:

$$\omega_1^2 = \omega_{10}^2 + 2\gamma_2^2/m (G_1 + G_6 + G_7); \quad \omega_2 = \omega_1, \quad (1)$$

$$\omega_3^2 = \omega_{30}^2 + 2\gamma_1^2/m (G_1 + G_2),$$

где:  $\omega_{10}^2 = 2\gamma_2^2/m$ ,  $\omega_{30}^2 = 2\gamma_1^2/m$  - частоты колебаний внедренного атома в Эйнштейновском приближении,

$G_1, G_2, G_6, G_7$  - элементы матрицы функции Грина ОЦК металла.

Выражения (1) использовались для определения параметров силового взаимодействия  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$  из экспериментальных значений частот  $\omega_{1,2}$  и  $\omega_3$  в  $\alpha$ -фазах  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NbO_x$  (таблица 2).

Константы взаимодействия первых соседей атомов кислорода и азота с ванадием значительно превышают константы ванадий-ванадий ( $\gamma_{VV} = 3,3 \cdot 10^4$  дин/см для первых соседей) и ванадий-водород (как можно оценить из данных по  $\beta$ - $VN_0,51$  (Klauder et al., 1979),  $\gamma_{VH}^H = 0,92 \cdot 10^5$  дин/см,  $\gamma_{VH}^N = 0,56 \cdot 10^4$  дин/см).

Полученные значения констант (таблица 2) могут в дальнейшем

быть использованы при подгонке потенциалов взаимодействия примесь-металл или для проверки предложенных ранее потенциалов взаимодействия. Более наглядно, однако, в последнем случае провести сравнение экспериментальных и вычисленных на основе известных потенциалов частот колебаний внедренных атомов. Такие оценки (таблица 3) были проведены для потенциалов Тивари и Джонсона в Эйштейновском приближении [5], т.к. влияние колебаний атомов металла (второй член суммы в форм.(1)) в данном случае невелико и увеличивает частоты внедренных атомов на 6-8%.

Таблица 2

Константы силового взаимодействия внедренных атомов кислорода и азота с ванадием и ниобием

Взаимодействующие атомы	$\gamma_1, \times 10^5 \text{дин/см}$	$\gamma_2, \times 10^5 \text{дин/см}$
ванадий-кислород	2,21(2,47)	0,83(0,96)
ванадий-азот	2,02(2,27)	1,16(1,3)
ниобий-кислород	-	(~0,65)

В скобках приведены значения констант, полученные в Эйштейновском приближении.

Таблица 3

Оценки частот колебаний внедренных атомов кислорода и азота на основе потенциалов Тивари и Джонсона

Фаза	$\hbar\omega_{1,2}$ , мэВ		$\hbar\omega_3$ , мэВ	
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент
$\alpha$ -VO <sub>x</sub>	68	56±1,4	160	90,2±3,1
$\alpha$ -VN <sub>x</sub>	67(64)	70±1	146(84)	92±2
$\alpha$ -NbO <sub>x</sub>	40	47±1	94	~60

Частоты, вычисленные на основе потенциала Джонсона, приведены в скобках.

Как видно из таблицы 3, совпадение с экспериментом частот, полученных на основе потенциалов Тивари, в целом неудовлетворительное (особенно для частоты  $\omega_3$ ). Большие расхождения в этом случае, возможно, связаны с тем, что силовой дипольный тензор (на основе данных по которому был получен потенциал) определяется на основании потенциалов на больших расстояниях, чем локальные частоты,

зависящие, в основном, от короткодействующей, отталкивательной части потенциала (Furdi Y., 1981).

Потенциал Джонсона для азота в ванадии лучше передает экспериментальные частоты, а с учетом сдвига на ~6% за счет колебаний атомов металла совпадение с экспериментом становится вполне удовлетворительным.

Полученный результат в целом указывает на необходимость дальнейшего уточнения потенциалов металл-внедренный атом с использованием экспериментальных данных по локальным частотам.

В четвертой главе обсуждаются результаты измерений ДДС ОИТ-фаз VO<sub>x</sub>, отличающихся концентрацией (x), структурами и степенью упорядочения атомов кислорода. Приводятся также результаты модельных расчетов спектров частот для случая неупорядоченного распределения атомов внедрения по междоузлиям.

Спектры НРН упорядоченных по кислороду твердых растворов VO<sub>qH</sub> и VO<sub>q2</sub> приведены на рис. 5 и 6, частично упорядоченной β-фазы VO<sub>q2</sub> - на рис. 7 [3,4].

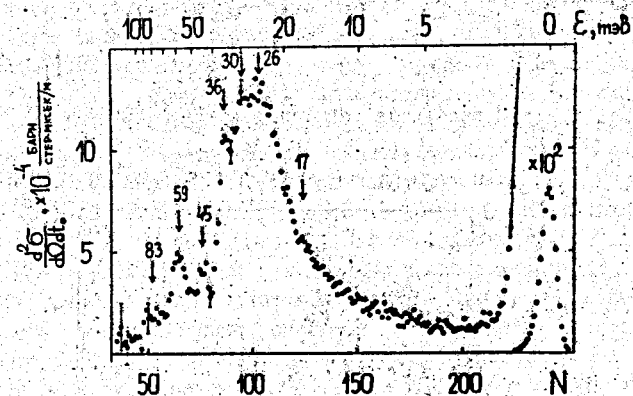


Рис. 5. ДДС рассеяния нейтронов  $\alpha'$ -VO<sub>qH</sub>. E<sub>0</sub> = 8,15 мэВ.

Спектры  $\alpha'$ -,  $\beta'$ - и  $\beta$ -фаз в области колебаний атомов металла не отличаются существенно друг от друга. Однако они сильно деформированы по сравнению с ванадием и  $\alpha'$ -твердым раствором VO<sub>q03</sub> и имеют вид колоколообразного распределения с максимумом при E ≈ 25-30 мэВ и граничной частотой E ≈ 40 мэВ. Как видно из полу-

ченных данных, сильная деформация спектра при увеличении концентрации атомов кислорода происходит при переходе из ОЦК  $\alpha$ -фазы в ОЦТ  $\alpha'$ -фазу  $VO_x$ . Дальнейшее увеличение концентрации, переход в  $\beta'$ -фазу, имевшую отличную от  $\alpha'$ -фазы структуру упорядочения атомов кислорода, а также переход в частично упорядоченную  $\beta$ -фазу не приводят к существенным изменениям в динамике атомов металла.

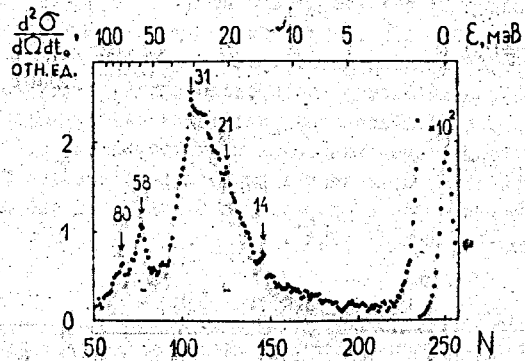


Рис. 6. ДДС рассеяния нейтронов  $\beta'$ - $VO_{0.2}$  (300 К).  $E_0 = 8,2$  мэВ.

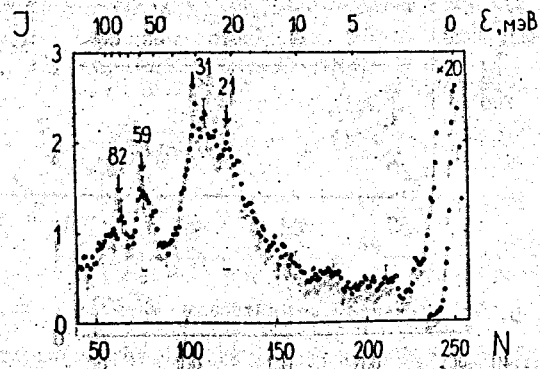


Рис. 7. Спектр НРП  $\beta$ - $VO_{0.2}$  (720 К).  $E_0 = 8,2$  мэВ.

Структура примесных полос в  $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ -фазах также качественно подобна и, кроме того, аналогична наблюдаемой в  $\alpha$ -фазах  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $NBO_x$ . Частоты и ширины примесных полос в  $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ -фазах  $VO_x$  приведены в таблице I. Как видно из значительной частоты при переходе из  $\alpha$ - в  $\alpha'$  и  $\beta'$ -фазы происходит уменьшение частоты  $\omega_2$ , которая в  $\alpha'$  и  $\beta'$ -фазах заметно ниже, чем в  $\alpha$ -фазе. Изменение частоты  $\omega_2$  коррелирует с увеличением расстояния от центра О-позиции до первых соседей ванадия при переходе из ОЦК в ОЦТ фазы. Ширины примесных полос в фазах  $VO_x$  (таблица I) в пределах точности эксперимента не изменяются с ростом концентрации атомов кислорода ( $\alpha'$  и  $\beta'$ -фазы), а также при переходе в  $\beta$ -фазу и составляют  $\approx 0,2-0,3$ .

В спектрах  $\alpha'$  и  $\beta'$ -фаз, также как и в  $\alpha$ - $VO_{0.2}$  (и  $VN_{0.15}$ ), наблюдаются особенности при  $E \approx 45$  мэВ, обусловленные деформацией спектра частот ванадия. В  $\beta$ -фазе  $VO_{0.2}$ , однако, такая особенность не проявляется, по-видимому из-за недостаточной статистической точности данных при 720 К.

Для объяснения наблюдаемых в ДДС фаз  $VO_x$  эффектов в области примесных колебаний были проведены расчеты спектров частот неупорядоченной  $\beta$ -фазы  $VO_{0.2}$  в псевдослучайном приближении [6,7]. При расчетах плотности колебаний  $G(\omega^2)$   $\beta$ - $VO_{0.2}$  использовались увеличенные элементарные ячейки с ребрами 2а и 3а, в которых в узлах ОЦК решетки располагались атомы ванадия (26 или 54 соответственно). Атомы кислорода (3 или 11) случайным образом располагались в  $O_2$ -позициях. Взаимодействие V-V и V-O учитывалось до вторых соседей, силовые константы V-V определялись из модулей упругости, константы V-O - из экспериментальных частот колебаний атомов кислорода в фазах  $VO_x$ . Динамическая матрица для  $V_{11}O_{11}$  имела размерность  $195 \times 195$  и записывалась для каждой конфигурации атомов кислорода при  $\phi = 0$ . Спектр  $V_{11}O_{11}$  приведен на рис.8 вместе со спектрами  $V_{11}O_6$  и  $V_{11}$  (спектр  $V_{11}$  соответствует случаю, когда О-позиции не заняты кислородом, и фактически является вычисленным с грубым шагом по  $\phi$  спектром частот ванадия). В функции  $G(\omega^2) V_{11}O_{11}$  отчетливо наблюдается особенность при  $E \approx 42$  мэВ; соответствующая колебаниям околопримесных атомов ванадия. Увеличение частот колебаний этих атомов металла обусловлено дополнительным взаимодействием с атомами кислорода. Как уже отмечалось, подобные особенности наблюдаются в спектрах  $\alpha$ -фаз  $VO_x$ ,  $VN_x$  и  $\alpha'$  и  $\beta'$ -фазах  $VO_x$ .



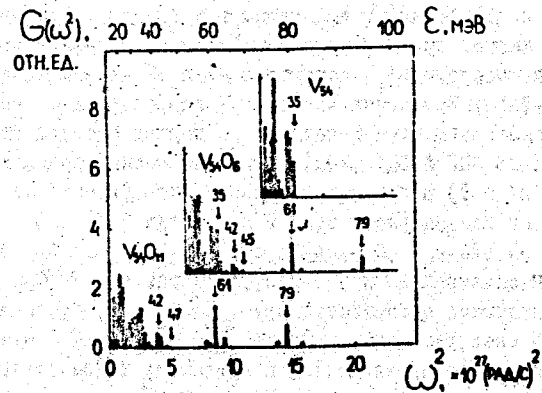


Рис. 8. Плотность колебаний неупорядоченного кристалла  $V_4O_7$  в псевдослучайном приближении.

Колебания при  $E \geq 47$  мэВ в спектре  $V_4O_{11}$  относятся к атомам кислорода. В данной модели, не учитывающей взаимодействие кислород-кислород, неупорядоченность твердого раствора вызывает уширение примесных полос, составляющее  $\approx 30\%$  от экспериментальных значений ширины.

Для изучения влияния взаимодействия кислород-кислород на ширины примесных полос и вычисления спектров частот с учетом всех волновых векторов в зоне Бриллюэна использовалась модель, предложенная в работе Рафизаде (в псевдослучайном приближении возможность проведения таких расчетов ограничена из-за большого времени счета на ЭВМ). При расчетах по этой модели считалось, что атомы внедрения в  $\beta-V_4O_7$  занимают все  $O_2$ -позиции и имеют массу  $\chi \cdot m_0$ . Соответственно, пропорционально  $\chi$  и  $\chi^2$  изменялись и константы  $V-O$  и  $O-O$  [8,9].

Расчеты показали (рис. 9), что при взаимодействии  $O-O$ , в 5 раз превышающем взаимодействие первых соседей ванадия, величина  $\Delta\omega_2$  согласуется с экспериментом. Однако, ширина полосы  $\Delta\omega_1$  остается значительно меньше экспериментальных значений и, кроме того, при данных константах взаимодействия не согласуется с экспериментом расчетные ширины при  $\chi = 0,03$  ( $\alpha$ -фаза).

Анализ других причин уширения показал, что в исследованных фазах существенно влияние искажений решетки вокруг внедренных

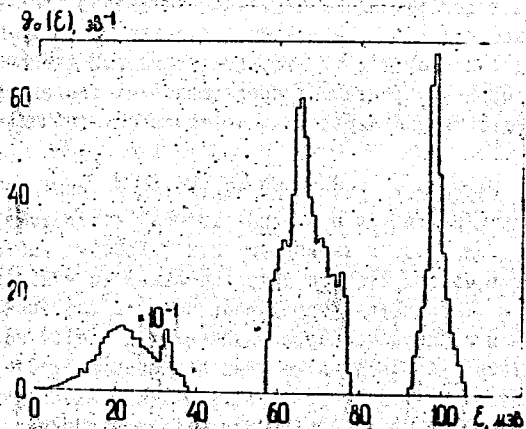


Рис. 9. Спектр колебаний атомов кислорода в  $\beta-V_4O_7$ . Вес акустической части спектра по отношению к оптической составляет  $\approx 1/40$ .

атомов и вызванных ими вариаций параметров силового взаимодействия металл-примесь и примесь-примесь на ширины примесных полос. При этом в случае небольших концентраций внедренных атомов существенно наличие различного рода скопления внедренных атомов, на существование которых, в частности, указывают результаты экспериментов по внутреннему трению в фазах ванадий-кислород, ванадий-азот и др.

В четвертой главе также приведены результаты по влиянию примеси водорода на спектры НРН фаз  $VO_x$ : получен спектр колебаний водорода в твердом растворе  $VO_{0,11}H_{0,01}$ , который имеет вид широкого распределения с максимумом при  $E_H \approx 63$  мэВ ( $\Delta E_H \approx 36$  мэВ). Этот результат показывает, что в исследованных сплавах  $VO_x$  в области примесных колебаний вкладом от рассеяния на водороде можно пренебречь, т.к. содержание примеси водорода в фазах на 1-2 порядка меньше, чем в  $VO_{0,11}H_{0,01}$ .

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ.

1. Впервые методом рассеяния медленных нейтронов проведено систематическое исследование динамики решетки  $\alpha$ -,  $\alpha'$ ,  $\beta'$  и  $\beta$ -фаз ванадий-кислород и  $\alpha$ -твердых растворов ванадий-азот и ниобий-кислород - характерных представителей твердых растворов и фаз внедрения ОЦК переходных металлов с тяжелыми газовыми примесями.

2. В спектрах неупругого рассеяния нейтронов во всех исследованных фазах наблюдаются примесные полосы, соответствующие колебаниям атомов азота и кислорода. Эти колебания расщепляются на два уровня в соответствии с тетрагональной точечной симметрией О-позиции в ОЦК решетке. Определены частоты колебаний внедренных атомов и обнаружена корреляция величин частот колебаний внедренных атомов кислорода в ванадии и ниобии и расстояния металл-примесь. Установлено, что собственные ширины примесных полос имеют в исследованных фазах значительную величину ( $\Delta\omega/\omega = 0,2-0,3$ ) и практически не изменяются с ростом концентрации в фазах ванадий-кислород.

3. Установлено, что в  $\alpha$ -твердых растворах кислорода и азота в ванадии спектр колебаний атомов матрицы сохраняет характерную для ванадия форму; внедренные атомы уширяют и несколько изменяют положения особенностей спектра, увеличивают (в  $\alpha-VN_x$ ) граничную частоту. Аналогично соотносятся и спектры ниобия и  $\alpha-NbO_x$ .

При внедрении 10 и 17 ат.-% кислорода в ванадий образуются тетрагональные фазы, спектры которых существенно деформированы по сравнению с ванадием и  $VO_{0,03}$ . Причем переход из упорядоченной ( $\beta'$ ) в частично упорядоченную по кислороду  $\beta$ -фазу не вызывает заметной деформации спектра.

Наблюдаемые эффекты связаны с изменением структуры решетки атомов ванадия (появлением тетрагональности), а также с влиянием дополнительного взаимодействия атомов металла с внедренными атомами и изменениями в электронной экранировке взаимодействия атомов металла, вызванными внедренными атомами.

4. В спектрах  $\alpha$ -,  $\alpha'$ ,  $\beta'-VO_x$  и  $\alpha-VN_x$  твердых растворов обнаружена особенность при  $E \approx 44-45$  мэВ, обусловленная, как показывают модельные расчеты, деформацией спектра колебаний атомов ванадия в присутствии внедренных атомов.

5. В приближении изолированного внедренного атома, связанного гармоническим взаимодействием с колеблющимися атомами металла (Влазетт Б., 1968), получены выражения для частот колебаний внедренного атома в О-позиции ОЦК решетки. С использованием этих соотношений из экспериментальных значений частот определены константы взаимодействия ванадий-кислород и ванадий-азот.

Получены оценки частот колебаний внедренных атомов на основе известных в настоящее время потенциалов взаимодействия металл-внедренный атом. Показано, что потенциал Дюнсона ванадий-азот дает хорошо согласующиеся с экспериментом значения частот. Потенциалы Тивари для кислорода и азота в ванадии и ниобии неудовлетворительно передают частоты колебаний внедренных атомов.

6. Проведены расчеты спектров частот неупорядоченных твердых растворов ванадий-кислород в псевдослучайном приближении и в модели Рафизаде. Показано, что неупорядоченность твердого раствора приводит к уширению примесных полос, которое составляет  $\approx 30\%$  от экспериментальных значений. Учет в расчетах взаимодействия атомов кислорода друг с другом также не позволяет получить спектры частот, описывающие всю совокупность экспериментальных данных. Показано, что в случае фаз внедрения ванадия и ниобия с кислородом и азотом существенно влияние искажений решетки и вызванных ими вариаций параметров силового взаимодействия на ширины примесных полос.

7. В рамках модели Рафизаде вычислены спектры частот колебаний атомов кислорода и ванадия в  $\beta-VO_x$ . Показано, что атомы кислорода в  $VO_{0,2}$  колеблются, в основном, с оптическими частотами ( $E \approx 40$  мэВ), вес акустической части спектра частот колебаний атомов кислорода в  $VO_{0,2}$  по отношению к оптической составляет  $\approx 1/40$ . Вычислена энергетическая зависимость среднего квадрата векторов поляризации атомов кислорода в  $\beta-VO_x$ .

Список публикаций по материалам диссертации:

1. Данилкин С.А., Закуркин В.В., Землянов М.Г., Морозов С.И., Сумин В.В., Шитиков Ю.Л. Изучение примесных колебаний в  $\alpha$ -твердом растворе ванадий-кислород методом неупругого рассеяния нейтронов. - Физ.тв.тела, 1979, т.21, в.12, с.3614-3617.
2. Данилкин С.А., Сумин В.В., Землянов М.Г., Паршин П.П., Мишаев В.П. Исследование твердых растворов ниобий-кислород и ванадий-азот методом рассеяния медленных нейтронов. - Обнинск,

- 1985.-6с. (Препринт/Физико-энергетич.ин-т:ФЭИ-1741).
3. Сумин В.В., Данилкин С.А., Морозов С.И. Изучение динамики решетки сплавов внедрения системы ванадий-кислород. - Физ. тв. тела, 1978, т. 20, в. 6, с. 1731-1736.
  4. Данилкин С.А., Закуркин В.В., Морозов С.И., Сумин В.В. Изучение динамики решетки твердого раствора  $V_{d_2}O_{d_1}$  методом неупругого рассеяния нейтронов. - Физ. тв. тела, 1980, т. 22, в. 11, с. 3327-3331.
  5. Данилкин С.А., Морозов С.И., Сумин В.В. Динамика внедренных атомов кислорода и водорода в ванадии и ниобии. - Обнинск, 1983. - 14 с. (Препринт/Физико-энергет. ин-т: ФЭИ-1502).
  6. Данилкин С.А. Расчеты колебательных спектров неупорядоченных твердых растворов внедрения системы ванадий-кислород. - Обнинск, 1978. - 20с. (Препринт/Физико-энергет. ин-т: ФЭИ-845).
  7. Данилкин С.А. Спектр частот неупорядоченного твердого раствора внедрения  $V_{d_2}O_{d_1}$ . - Обнинск, 1983. - 8с. (Препринт/Физико-энергетич. ин-т: ФЭИ-1427).
  8. Данилкин С.А. Расчеты динамики решетки неупорядоченных сплавов ванадий-кислород в модели Рафизаде. - Обнинск, 1982. - 18 с. (Препринт/Физико-энергетич. ин-т: ФЭИ-1311).
  9. Данилкин С.А., Аленичева Т.В. Спектры частот неупорядоченных сплавов внедрения ванадий-кислород. - Обнинск, 1985. - 16 с. (Препринт/Физико-энергетич. ин-т: ФЭИ-1718).

Подписано к печати 05/02.1986 г. ТБ-02518 Формат 60x90 I/16  
Офсетная печать Уч.-изд.л. I Тираж 130 экз. Заказ № 196

Отпечатано на ротапринтере ФЭИ, г. Обнинск.