

К Р А Т К И Е С О О Б Щ Е Н И Я

УДК 539.27

© 1994

ДИНАМИКА УГЛЕРОДА В ФАЗЕ ВНЕДРЕНИЯ V_2C

С.И. Морозов

В работах [1-4] было показано, что существуют определенная корреляция между энергиями локализованных колебаний атомов внедрения O и N в переходных металлах IVa и Va групп, радиусами взаимодействующих атомов и расстоянием металл-атом внедрения.

В отличие от этих сплавов динамика фаз внедрения Me-C (Me = Ti, Zr, V, Ta, Nb) изучена в значительно меньшей степени. Локализованных колебаний атомов углерода в твердых растворах в настоящее время известны только для систем Fe-C [5] и Th-C [6]. Также имеются данные по фоновым дисперсионным кривым некоторых монокарбидов переходных металлов IVa и Va групп [7-9]. Поэтому целью настоящей работы было получение методом неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН) информации о колебательном спектре углерода в ванадии и сравнение результатов исследования динамики р-элементов внедрения O, N и C в переходных металлах.

При комнатной температуре ванадий не образует с углеродом первичного твердого раствора. Низшим по составу карбидом является V_2C , имеющий ряд структурных модификаций [10].

Исследуемый сплав α - V_2C был приготовлен путем многократной переплавки чистого ванадия с монокарбидом в соответствующих пропорциях с последующим длительным гомогенизирующим отжигом. Полученный образец представляет собой орторомбическую фазу внедрения с параметрами решетки $a = 4.574$, $b = 5.796$ и $c = 5.02$ Å. Атомы углерода в этой структуре занимают позиции, соответствующие определенным октаэдрическим междоузлиям подрешетки атомов металла.

Измерения спектров НРН проводились на спектрометре ДИН-2ПИ [11] при комнатной температуре. Регистрировались процессы с уничтожением фононов. Энергия падающих на образец нейтронов 10 meV. Рассеянные нейтроны регистрировались детекторами, расположенными в диапазоне углов 70-135°. Разрешение спектрометра в области передач энергии $\epsilon = 45$ и 85 meV составляло $\Delta E_R = 2.6$ и 5.3 meV соответственно ($\epsilon = E - E_0$, где E_0 и E — энергии нейтронов до и после рассеяния на образце).

Спектр частот (рис. 1) атомов углерода в области энергий, превышающих граничную частоту колебаний атомов матрицы, получен

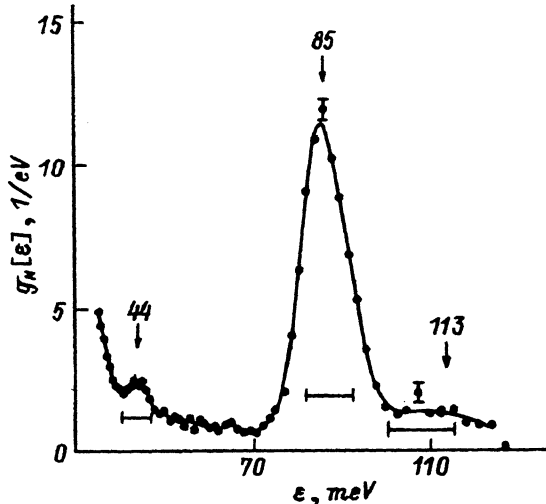


Рис. 1. Экспериментальный спектр колебаний атомов углерода в V_2C в оптической области. Горизонтальными отрезками показана полуширина функции разрешения установки. $\epsilon = \hbar\omega$, ω — частота колебаний атомов углерода. Положение указанных стрелками особенностей дано в meV. Особенность $\epsilon_3 \approx 113$ meV связана с многофононным рассеянием.

в результате обработки экспериментальных данных в некогерентном приближении аналогично [12].

Положение основного пика $\epsilon = \hbar\omega \approx 85$ meV соответствует константе центрального взаимодействия V-C, рассчитанной с учетом колебаний атомов матрицы, $\gamma = 14.92 \cdot 10^4$ dyn/m. (Используемые при расчете приближения и формулы описаны в [4,13]).

МНК-анализ показывает, что особенность $\epsilon \approx 85$ meV состоит из двух пиков $\epsilon'_1 = 82.7 \pm 1$ и $\epsilon''_1 = 86.5 \pm 1$ meV с собственными полуширинами $\Delta\epsilon'_1 = 4.2 \pm 2.5$ и $\Delta\epsilon''_1 = 11.2 \pm 1.5$ meV соответственно. Это расщепление определяется, по-видимому, неидеальностью октаэдрического междуузлия. Рассчитанное в гармоническом приближении расщепление составляет несколько меньшую величину $\Delta\hbar\omega \approx 1.5$ meV. Поэтому возможно также, что наблюдаемый эффект связан с занятием углеродом разных по размерам октаэдрических междуузлий в различных слоях орторомбической структуры.

В предыдущих работах было найдено, что экспериментальные значения энергий локализованных колебаний атомов кислорода в переходных металлах IVa и Va групп и средние значения частот оптических мод соответствующих монооксидов могут быть описаны одной линейной зависимостью от расстояния металл-примесь. То же относится и к азотным фазам внедрения [1-4]. Более того, все данные по константам межатомного взаимодействия Me-X (X — p-элемент) в сплавах переходных металлов IVa и Va групп с кислородом и азотом удовлетворяют единой функциональной зависимости от расстояния $\Delta R = R_{Me-X} - R_X$, где R_{Me-X} и R_X — расстояние металл-примесь и ковалентный радиус атома внедрения соответственно (см., например, [4]).

Анализ показывает, что полученные в настоящей работе результаты по динамике углерода в V_2C также хорошо согласуются с зависимостью приведенной к единичной массе энергии колебаний $\Omega \sim \gamma^{1/2}$ от расстояния $\Delta R = R_{Me-X} - R_X$, полученной для совокупности данных по

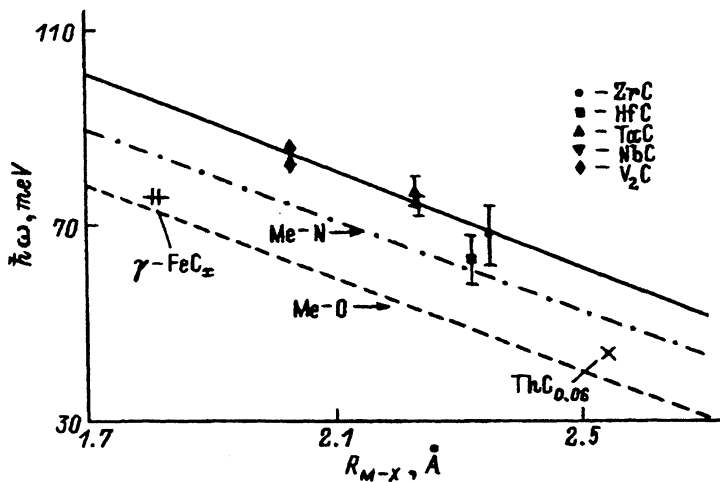


Рис. 2. Зависимость энергии колебаний атомов углерода, азота и кислорода в фазах внедрения от расстояния металл-примесь без учета локальных искажений. Значения энергий колебаний углерода взяты из [7-9] и настоящей работы. Вертикальными штрихами указана дисперсия оптических мод монокарбидов. Сплошная, штриховая и штрихпунктирная линии соответствуют линейной аппроксимации зависимости экспериментальных точек углерода, кислорода и азота от расстояния соответственно. Данные по кислороду и азоту приведены в [4].

примесным колебаниям O и N в переходных металлах IVa и Va групп.¹ Это обстоятельство позволяет предположить, что взаимодействие переходных металлов IVa и Va групп с углеродом подчиняется той же закономерности, что и с O и N, а именно константа силового взаимодействия металл-примесь является функцией общего для всех этих фаз параметра — размерного несоответствия атома внедрения и междоузельной позиции, в которую он помещается, — определяемого через радиусы взаимодействующих атомов и расстояние металл-примесь [1-3].

Действительно, зависимость средних значений частот оптических мод карбидов металлов IVa и Va групп от расстояния металл-примесь и аналогичные зависимости для твердых растворов и фаз внедрения с кислородом и азотом [3,4] имеют общих характер (рис. 2) и могут быть совмещены при представлении в координатах $\Omega(\Delta R)$.

Вместе с тем показанные на том же рисунке точки, соответствующие энергиям локализованных колебаний углерода в тории и железе, «выпадают» из зависимости, полученной для карбидов металлов IVa и Va групп. Это связано, по-видимому, с разной степенью $p-d$ -гибридизации электронных орбиталей в различных фазах. Степень ковалентности связи углерода в тории и железе (а следовательно, взаимодействие с металлом и возмущающее влияние на состояние матрицы), вероятно, заметно меньше, и радиус углерода в этих металлах, таким образом, отличается от принятого для него значения 0.77 \AA [14].

Помимо основного максимума $\varepsilon \approx 85 \text{ meV}$ в спектре $g_N(\varepsilon)$ (рис. 1) наблюдается небольшая особенность $\varepsilon_2 \approx 44 \text{ meV}$. Одной из возможных

¹ См. рис. 5 работы [4]. Ковалентный радиус углерода $R_C = 77 \text{ \AA}$ [14]. Приведенная к единичной массе энергия колебаний углерода в V₂C $\Omega = 0.511\gamma^{1/2} = 194 \text{ meV}$.

причин возникновения подобных пиков может быть проявление локализованных колебательных состояний ближайших к примеси атомов матрицы. Оценка в квазимолекулярном приближении энергии таких мод (аналогично [4,13]) в случае колебаний углерода в ГПУ решетке V с $\hbar\omega_l \approx 85$ meV дает величину $\hbar\omega_{qm} \approx 40$ meV.

С одной стороны, оцененная величина близка к значению энергии, наблюдаемой в спектре особенности. С другой стороны, аналогичная особенность $\varepsilon \approx 45$ meV имеется и в спектре колебаний атомов азота в сплаве Ta_2N [4], в то время как оценка энергии локализованных состояний атомов матрицы в этой фазе дает существенно более низкие значения. Поэтому вопрос о природе пика $\varepsilon \approx 44$ meV в V_2C требует дополнительного рассмотрения.

В заключение отметим основные выводы работы.

Впервые определены энергия колебаний атомов углерода в фазе внедрения $\alpha-V_2C$ и константа центрального силового взаимодействия $V-C$. Найдено, что полученное значение хорошо согласуется с данными по сплавам переходных металлов IVa и Va групп с кислородом и азотом. Показана корреляция между энергией колебаний углерода и расстоянием $Me-X$ без учета локальных искажений в карбидах переходных металлов IVa и Va групп. Существенное расхождение данных по колебаниям углерода и титана и железе с полученной зависимостью для карбидов переходных металлов IVa и Va групп связано, по-видимому, с разной степенью ковалентности связи металл-примесь в фазах внедрения переходных металлов различных групп периодической таблицы с углеродом.

Список литературы

- [1] Морозов С.И., Сумин В.В., Белушкин А.В., Натканец И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 6. С. 1653-1659.
- [2] Морозов С.И., Сумин В.В. // Препринт ФЭИ-1859. Обнинск, 1987.
- [3] Морозов С.И. // Препринт ФЭИ-1931. Обнинск, 1988.
- [4] Морозов С.И., Казарников В.В. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 11. С. 3145-3154.
- [5] Сумин В.В., Морозов С.И., Натканец И., Петру Д. // ФТТ. 1988. Т. 65. № 1. С. 168-172.
- [6] Kamitakahara W.A., Khatamian D., Peterson D.T., Mook H.A. // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. N 10. P. 4500-4506.
- [7] Smith H.G., Glaser W. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 23. P. 1611-1613.
- [8] Weber W. // Phys. Rev. B. 1973. V. 8. N 11. P. 5082-5092.
- [9] Verma M.P., Gupta B.R.K. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 4. P. 1314-1318.
- [10] Тот Л. Карбиды и нитриды переходных металлов. М.: Мир, 1974. 294 с.
- [11] Парфенов В.А., Клемышев П.С., Морозов И.Г., Павлов А.Ф. // Neutr. Inelast. Scatt. 1977. IAEA, Vienna, 1978. V. 1. P. 81-123.
- [12] Кречун К.Н., Морозов С.И., Натканец И., Сумин В.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 9. С. 2585-2593.
- [13] Морозов С.И. // Препринт ФЭИ-2190. Обнинск, 1991.
- [14] Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. Справочник. М.: Металлургия, 1976.

Физико-энергетический институт
Обнинск
Калужская область

Поступило в Редакцию
10 февраля 1994 г.