

УДК 548.734

© 1990

ПЛОТНОСТЬ СОСТОЯНИЙ ФОНОНОВ В НЕУПОРЯДОЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Ni—Mo

*Н. П. Кулиш, Н. А. Мельникова,
П. В. Петренко, В. Г. Порошин*

По экспериментальным данным, полученным методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей от монокристалла, в рамках модели взаимодействия трех ближайших соседей приведены результаты расчета плотности состояний фононов для неупорядоченного твердого раствора Ni—11.8 ат. % Mo. Показано, что во всей области существования твердых растворов Ni—Mo упругие свойства решетки изменяются незначительно, а с увеличением концентрации граница фононного спектра смещается в сторону меньших частот.

Интерес к исследованиям плотности фононных состояний обусловлен их связью со многими физическими характеристиками. Однако возможность ее определения встречается с большими экспериментальными трудностями. Существует ряд косвенных [1] и прямых [2-4] экспериментальных методов, каждый из которых имеет ограниченную применимость. В частности, при изучении микроконтактных спектров [1] фононная плотность состояний может быть получена лишь при слабой частотной зависимости усредненного квадрата модуля матричного элемента электрон-фононного взаимодействия, вид которой заранее обычно неизвестен. Восстановление функции распределения частот фононов без привлечения модельных представлений можно проводить также, исследуя неупругое некогерентное рассеяние тепловых нейтронов [2]. Однако оно возможно лишь для веществ, имеющих слабое когерентное рассеяние или представляющих смесь изотопов, которые обеспечивают нулевую амплитуду когерентной компоненты рассеяния нейтронов.

Изучение фононного спектра может быть также проведено при использовании когерентного неупругого рассеяния нейтронов [3] или диффузного рассеяния рентгеновских лучей [4]. При этом необходимо отделить однофононную часть рассеяния на тепловых колебаниях атомов с целью определения динамической матрицы, что обычно осуществляют в гармоническом приближении борновской теории колебаний.

Следует подчеркнуть, что структурные методы исследования фононных спектров при использовании когерентного рассеяния сравнительно легко могут быть применены к идеальным кристаллам, обладающим трансляционной симметрией.

В неупорядоченных твердых растворах трудности в определении однофононного теплового рассеяния резко возрастают в силу появления ближнего порядка и статических смещений, если функции атомного рассеяния и размеры атомов компонент сплава существенно отличаются. Именно с такой ситуацией приходится сталкиваться для подавляющего числа твердых растворов. Кроме того, из-за нарушений трансляционной симметрии в твердых растворах нормальные колебания не являются плоскими волнами и поэтому интенсивность однофононного рассеяния уже не соответствует рассеянию только на монохроматической волне с определенным волновым вектором k , а связана с рассеянием на волнах с различными

частотами и векторами поляризации [5]. В суперпозиционном приближении статических искажений в твердых растворах флуктуационная теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов [6] позволяет разделить однофононное рассеяние на тепловых колебаниях и статических смещениях, тем не менее их экспериментальное отделение представляет весьма сложную задачу. В изотермическом методе для разделения вкладов в диффузное рассеяние, вызванных динамическими и статическими смещениями атомов в неупорядоченных твердых растворах, предлагается проводить измерения интенсивности в симметричных направлениях для рефлексов с векторами обратной решетки \mathbf{H} , удовлетворяющих условиям $\mathbf{H} \parallel \mathbf{k}$ и $\mathbf{H} \perp \mathbf{k}$ [7]. При этом возможным оказывается определение лишь частот поперечных ветвей фононного спектра. При исследовании продольных ветвей необходимо вводить упрощающие предположения для учета статических искажений. Вопрос об отделении вклада от ближнего порядка не исследуется.

В связи с этим в данной работе предлагается построение фононного спектра в неупорядоченных твердых растворах, основанное на методе отделения однофононного теплового рассеяния рентгеновских лучей от других физических факторов рассеяния, при разных температурах. Причем выбор температур измерения, когда одна из них комнатная, а другая низкая, позволяет предположить, что состояния ближнего порядка в сплаве и соответственно статических искажений, связанных с ним, остаются неизменными. Поскольку низкая температура при измерениях выбирается в интервале $-185 \div -80$ °С, то тепловые колебания дают еще заметное диффузное рассеяние, в частности, за счет нулевых колебаний. Разность интенсивностей диффузного рассеяния $\Delta I_i^{(1)}(T_1, T_2)$, измеренных при разных температурах T_1 и T_2 в i -й точке обратного пространства при предварительном учете двух- и многофононных процессов рассеяния, представляет собой разность в однофононном тепловом рассеянии при этих температурах, поэтому

$$\Delta I_i^{(1)}(T_1, T_2) = \bar{f}^2/m |\mathbf{s}_i/\lambda|^2 \sum_{j=1}^3 (E_{ij}(T_1)/v_{ij}^2 \exp(-2M_i(T_1)) - E_{ij}(T_2)/v_{ij}^2 \exp(-2M_i(T_2)) \cos^2(\mathbf{s}_i/\lambda, \mathbf{U}_{ij})), \quad (1)$$

E_{ij} , \mathbf{U}_{ij} — энергия и векторы поляризации j -й моды тепловых колебаний; (\mathbf{s}_i/λ) — дифракционный вектор; \bar{f} , m — средние значения функции атомного рассеяния и атомной массы бинарных сплавов; $2M_i(T)$ — фактор Дебая—Валлера; v_{ij} — частоты колебаний атомов.

Необходимо подчеркнуть, что это выражение справедливо для неупорядоченных твердых растворов, т. е. $\Delta I_i^{(1)}$ будет связано только с частотой v_{ij} в данной точке i обратной решетки, в случае, если силовые постоянные компонентов раствора мало отличаются и выполняется условие $c_{AB}(E'/E)^2 \ll 1$, где E' — максимальное значение производной модуля упругости E по концентрации, а также, когда массы атомов компонентов близки между собой, т. е. $(m_A - m_B)/m \ll 1$ [8].

Построение частотного распределения было проведено для монокристаллического сплава Ni—11.8 ат. % Мо в области твердого раствора методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Хотя не существует данных по исследованию ближнего порядка и статических искажений в сплавах этой концентрации, изучение сплавов близкого состава [8] свидетельствует, что степень ближнего порядка должна быть достаточно высокой.

С другой стороны, во всей области концентраций твердого раствора имеет место незначительное линейное изменение параметра решетки [9], что указывает на слабое изменение модуля упругости с концентрацией и позволяет пренебречь влиянием флуктуационных неоднородностей раствора. В связи с этим зависимость интенсивности диффузного рассеяния от силовых постоянных может быть сохранена в виде, полученном для

идеальных кристаллов. Хотя различие масс компонентов в исследуемом сплаве заметное, тем не менее представляло интерес сопоставить фононный спектр, полученный на основе исследований дисперсионных зависимостей, с фононным спектром, вычисленным при использовании теории Борна—Бегби [10], с тем, чтобы выявить важность ограничений, вытекающих из нарушений трансляционной симметрии для данных сплавов.

Температурные исследования диффузного рассеяния проводились в специально созданной низкотемпературной приставке к дифрактометру [11] на монохроматизированном MoK_α -излучении. Монокристалл, вырезанный так, что плоскость среза перпендикулярна одному из высокосимметричных направлений [100], [110], [111], укреплялся на специальной гониометрической головке, представляющей в то же время вместе с термоэлементами единый нагревательный или охлаждающий блок (в зависимости от направления пропускаемого тока). Блок укреплялся на охлаждающемся проточной водой радиаторе, который вместе со сферической крышкой из рентгенопрозрачного материала являлся единой вакуумной камерой. Температура в такой приставке изменяется от -80 до $+80$ °С. Для получения более низких температур (от комнатных до азотных) блок термоэлементов заменялся на полый сосуд для пропуска жидкого азота или его паров.

Дисперсионные зависимости определялись для симметричных и несимметричных направлений из системы уравнений для $\Delta I_i^{(1)}$. Точность определения частоты $\Delta\nu = \pm 0.2$ ТГц. Введение поправок на побочные компоненты рассеяния описано в [12]. По наклону дисперсионных кривых при $|\mathbf{k}| \rightarrow 0$, а также при помощи значений частот, полученных при различных \mathbf{k} вдоль высокосимметричных направлений вплоть до границы зоны Бриллюэна, в рамках теории Борна—Бегби [10] были получены величины упругих постоянных. Они оказались близкими при обоих методах вычисления: $c_{11} = 242 \pm 1$, $c_{12} = 156 \pm 1$, $c_{44} = 104 \pm 1$ ГПа. Те же значения постоянных для чистого Ni [13] составляют: $c_{11} = 239$, $c_{12} = 158$, $c_{44} = 108$ ГПа. Следовательно, упругие постоянные для сплавов Ni—Mo в области твердых растворов действительно изменяются незначительно, что подтверждает возможность пренебречь для твердых растворов Ni—Mo влиянием флуктуационных неоднородностей на дисперсионные характеристики. Приведенные значения упругих постоянных твердого раствора Ni—11.8 ат. % Мо также хорошо согласуются с полученными при приближенном вычислении, учитывающем связь модулей упругости с температурой Дебая и ее зависимость от параметров решетки [14]. В частности, выражение для c_{11} имеет вид

$$c_{11} = c_A^2 c_{11, A} + c_B^2 c_{11, B}, \quad (2)$$

где a_A , a_B — параметры решетки; $c_{11, A}$ и $c_{11, B}$ — упругие постоянные компонентов А, В. Аналогичным способом рассчитывались c_{12} и c_{44} .

Данные значения упругих постоянных были использованы в теории Борна—Бегби, учитывающей нецентральное взаимодействие атомов, в пределах трех соседей для расчета дисперсионных зависимостей в произвольных точках фононной зоны Бриллюэна. Возможность ограничиться выбранным интервалом взаимодействия атомов была проверена сопоставлением рассчитанных и экспериментально найденных значений частот для отдельных точек вдоль несимметричных направлений, в частности [014] и [025] [15]. Получено хорошее согласие частот и ориентации векторов поляризации, что дает основание использовать для исследуемой системы теоретические расчеты дисперсионных зависимостей с привлечением экспериментальных значений упругих постоянных теории Борна—Бегби.

Расчет плотности состояний фононов в единице объема обратного пространства проводился по формуле

$$g(\nu) \Delta\nu = 3/(2\pi)^3 \sum_{\mathbf{q}} \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z. \quad (3)$$

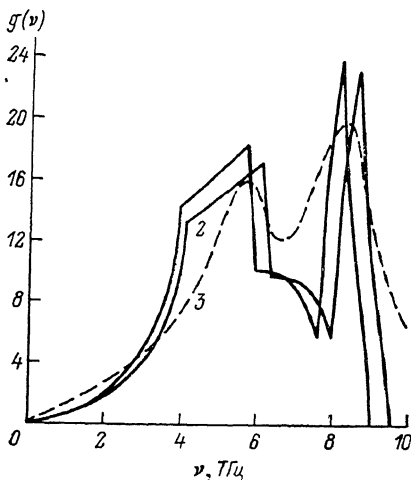
Суммирование числа состояний в интервале частот $\Delta\nu=0.1$ ТГц в объеме первой зоны Бриллюэна Ω было проведено с шагом $\Delta k_x=\Delta k_y=\Delta k_z=0.005 k$ вдоль ребер ячейки обратного пространства, что составило свыше 12 млн точек.

На рисунке приведены результаты расчета плотности состояний фононов для чистого Ni (кривая 2). Здесь же представлены экспериментальные результаты (кривая 3), полученные в безмодельном восстановлении $g(\nu)$ по исследованию неупругого некогерентного рассеяния тепловых нейтронов [16] для Ni. Видно, что положение максимумов, а также их относительные величины хорошо согласуются между собой. Однако формы кривых существенно отличаются. Такое отличие, по-видимому, в первую очередь обусловлено экспериментальными сложностями правильного восстановления спектра частот при изучении распределения некогерентного рассеяния нейтронов, в частности из-за необходимости выбора малых размеров образца, погрешностей при учете полной функции разрешения экспериментальной установки и т. д.

С другой стороны, в работе [16] пренебрегалось вкладом от многофононных и многократных процессов рассеяния, что могло внести дополнительную погрешность, особенно в значениях частот вблизи границы зоны Бриллюэна. Сравнение частотных спектров для Ni, рассчитанных в модели Борна—Бегби и в модели центрального взаимодействия ближайших соседей через силовые постоянные [3], указывает, что учет сил нецентрального взаимодействия приводит

к смещению спектра в высокочастотной области в сторону больших частот. При этом положение высокочастотного максимума спектра приближается к его положению, полученному в [16]. В связи с малым различием значений упругих постоянных для твердого раствора Ni—11.8 ат.% Мо и Ni естественно, что форма кривой частотного спектра для сплава (кривая 1) имеет аналогичный вид с такой же кривой для чистого Ni. Тем не менее наблюдается, хотя и незначительное, смещение в сторону меньших частот положений высокочастотного и низкочастотного пиков спектра. Таким образом, несмотря на существенное различие в массах атомов компонентов сплава Ni—Мо, в области твердого раствора (граница которого составляет 13 ат.% Мо) слабая концентрация Мо мало изменяет упругие характеристики сплава, что в свою очередь не приводит к заметному отличию его частотного спектра от частотного спектра Ni.

Можно предположить, что в случае существенных изменений упругих постоянных в сплавах частотный спектр также претерпевает более заметное отклонение по сравнению со спектром для чистых металлов основы.



Плотность состояний фононов сплава Ni — 11.8 ат.% Мо (1) и чистого Ni (2, 3).

Список литературы

- [1] Янсон Н. К., Хаткевич А. В. Атлас микроконтактных спектров электрон-фононного взаимодействия в металлах. Киев: Наукова думка, 1986. 142 с.
- [2] Каган Ю. // ЖЭТФ. 1961. Т. 40. № 1. С. 312—318.
- [3] Birgeneau V. J., Corder J., Dolling J., Woods A. D. B. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 5A. P. A1359—A1365.
- [4] Walker C. B. // Phys. Rev. 1956. V. 103. N 3. P. 547—557.
- [5] Кривоглаз М. А. // ФММ. 1962. Т. 13. № 4. С. 481—492.
- [6] Кривоглаз М. А. Теория рассеяния рентгеновских лучей и тепловых нейтронов реальными кристаллами. М.: Наука, 1967. 336 с.
- [7] Семеновская С. В. Уманский Я. С. // ФТТ. 1962. Т. 4. № 6. С. 1455—1465.
- [8] Spruiell J. E., Stansbury E. E. // J. Phys. Chem. Sol. 1965. V. 26. N 4. P. 811—822.

- [9] Brook R. C. R., Spruiell J. E., Stunsbury E. E. // Intern. Metals. Rev. 1984. V. 29. N 3. P. 210—248.
- [10] Begbie J. M., Born M. // Proc. Roy. Soc. A. 1947. V. 188. N 2. P. 179—188.
- [11] Кулиш Н. П., Мельникова Н. А., Мироненко А. И., Петренко П. В., Порошин В. Г., Утенкова С. В. // Открытия. Изобретения. 1987. Бюл. 22. С. 164—165.
- [12] Кулиш Н. П., Мельникова Н. А., Петренко П. В., Порошин В. Г., Цыганов Н. Л. // Изв. вузов, физика. 1989. № 2. С. 82—87.
- [13] Францевич И. Н., Воронов Ф. Ф., Бакута С. А. Упругие постоянные и модули упругости металлов и кристаллов. Киев: Наукова думка, 1982. 286 с.
- [14] Jiri A. K., Mirta J. V. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. V. 5. N 9. P. 889—890.
- [15] Кулиш Н. П., Мельникова Н. А., Петренко П. В., Порошин В. Г., Репецкий С. П., Цыганов Н. Л., Стеценко В. М. // Металлофизика. 1989. Т. 11. № 1. С. 93—96.
- [16] Chernoplev I. A., Zemlyakov M. G., Chicherin A. G., Lyashenko V. G. // Inelastic Scattering of neutrons in Solids and Liquids. 1963. N 2. P. 159—166.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.