

## Боковые полосы спектра колебаний элементов внедрения в решетке металла

С. И. Морозов<sup>+1)</sup>, В. В. Казарников<sup>+</sup>, А. С. Иванов\*

<sup>+</sup> Государственный научный центр Российской Федерации Физико-энергетический институт им. А. И. Лейпунского  
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия

\* Институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция

Поступила в редакцию 17 апреля 2006 г.

После переработки 3 мая 2006 г.

Представлены результаты исследования динамики атомов кислорода в твердом растворе системы Та-О методом неупругого рассеяния медленных нейтронов. Получены указания на существование вращательно-колебательных возбуждений атома внедрения в решетке металла. Помимо пиков, отвечающих фундаментальным колебаниям гармонического осциллятора ( $\hbar\omega_{1,2} \approx 42$  мэВ и  $\hbar\omega_3 \approx 82$  мэВ), в спектре атомов кислорода обнаружены боковые полосы с энергией  $\varepsilon \approx \hbar\omega_3 \pm 6$  мэВ. Анализ структуры спектра позволяет предположить, что наблюдаемые сателлиты связаны с вращательно-колебательными возбуждениями примесного атома кислорода в поле окружающих его атомов металла. Атом кислорода, вероятно, смещен в базисной плоскости из центра октаэдрического междуузлия кристаллической решетки и может почти свободно двигаться по слабо гофрированному энергетическому желобу вокруг геометрического центра октаэдра. Энергетическое положение боковых полос хорошо согласуется с оценкой энергии возбуждений в модели суперпозиции двух круговых движений кислорода в базисной плоскости решетки тантала около центра октаэдрического междуузлия.

PACS: 61.12.Ex, 61.72.Ji, 63.20.Pw

**1. Введение.** Использование метода неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН) металлами (М) с примесями внедрения (Х) позволяет получить уникальную информацию о динамике атомов в поле кристаллической решетки, о локальной симметрии занимаемых примесным атомом позиций и локальных искажениях ближайшего окружения. Подавляющее большинство исследований такого рода проведено на системах М-(Н, D). Исследования динамики атомов *p*-элементов в твердых растворах внедрения (ТРВ) М-Х на основе переходных металлов, где Х = (О, N, С), исследованы методом НРН в значительной степени, чем динамика атомов водорода (см., например, [1–6] и ссылки в них). Это связано, прежде всего, с существенными трудностями в наблюдении локальных мод *p*-элементов из-за их ничтожной, как правило, растворимости в переходных металлах при комнатной температуре и малого, по отношению к водороду, сечения рассеяния тепловых нейтронов.

В отличие от водорода, *p*-элементы занимают исключительно октаэдрические междуузлия (ОМ) в решетках атомов металла. При этом, как и в системах М-(Н, D), структура спектра локальных коле-

баний (ЛК) примесного атома отражает, как правило, локальную симметрию междуузлия, занимаемого примесным атомом [1–5]. Тетрагональная точечная симметрия ОМ в ОЦК решетках должна приводить к расщеплению ЛК на высокочастотный синглет, поляризованный вдоль короткой оси октаэдра (расстояние металл – примесь  $R_{M-X}^I = a/2$ ) и низкочастотный дублет, поляризованный в базисной плоскости ( $R_{M-X}^{II} = a\sqrt{2}/2$ ), перпендикулярной короткой оси октаэдра. Наблюдаемое в эксперименте расщепление в различных ТРВ с ОЦК структурой обычно составляет  $\omega_{1,2}/\omega_3 \approx 1.4 \div 1.7$  [1, 4–9]. Вместе с тем, в некоторых случаях обнаружение высокочастотных особенностей ЛК атомов кислорода в системах с ОЦК структурой, а именно, в Nb-О (сравни, например, [7] и [8]) и Та-О [6], сталкивалось с большими трудностями. Но отсутствие высокочастотной моды означало бы несоответствие формы спектра ЛК примесных атомов локальной симметрии занимаемых ими междуузлий. Это не согласовывалось с большинством результатов по локальным колебаниям атомов внедрения, совокупность которых укладывалась на общую зависимость энергий ЛК от расстояния  $R_{M-X}$ , построенной в обобщенных координатах [4]. В [6] было высказано предположение, что “неохотное” проявление высокочастотной моды в Та-О и Nb-О связано со

<sup>1)</sup>e-mail: morozov@ippe.ru

смещением кислорода из центра ОМ в силу больших искажений, вносимых им в решетку матрицы и, как следствие, делокализацией в области четырех смещенных из центра октаэдра позициях (4Od-позиция) и уширением пика локальных колебаний.

Настоящая работа предпринята с целью проверки данного предположения и надежного установления наличия и значения энергии высокочастотных колебаний атомов кислорода в решетке тантала. Для этого были проведены исследования колебательных состояний атомов кислорода в  $\text{TaO}_{0.02}$  и  $\text{TaO}_{0.03}$  методом НРН на спектрометре прямой геометрии IN4 (институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция) при 100 К.

**2. Экспериментальные результаты.** Образцы  $\text{TaO}_{0.02}$  и  $\text{TaO}_{0.03}$  получались насыщением матрицы Ta кислородом из газовой фазы с последующей закалкой в масло и в воду, соответственно. В качестве “фонового” образца использовался тот же тантал, из которого были приготовлены образцы твердого раствора Ta-O. Измерения проводились в геометрии “на отражение” в стандартном криостате при температуре 100 К в режиме со сбросом энергии нейтронов. Начальная энергия нейтронов составляла  $E_0 = 111.6$  мэВ. Задняя стенка образцов закрывалась кадмием. Измерения рассеяния нейтронов криостатом проводились вместе с образцом Ta, передняя стенка которого была закрыта кадмием. Спектр локальных колебаний кислорода получался путем вычитания спектра НРН тантала из спектра НРН  $\text{TaO}_x$ . Это позволило учесть как рассеяние на криостате, так и вклад многофононного рассеяния на атомах матрицы. Для сплавов  $\text{TaO}_{0.02}$  и  $\text{TaO}_{0.03}$  были получены подобные результаты.

Граничная энергия колебаний атомов тантала составляет  $\varepsilon \approx 20$  мэВ [9]. Спектр колебаний атомов матрицы исследовался нами ранее и не обсуждается в данной работе. На рис.1. показан спектр локализованных состояний атомов кислорода в решетке тантала в форме структурно-динамического фактора  $S(Q, \omega)$  с относительно грубым энергетическим шагом  $\Delta \hbar \omega = 1$  мэВ для увеличения статистической точности результатов. В спектре наблюдаются две основные особенности при передачах энергии  $\varepsilon' \approx 42$  мэВ и  $\varepsilon'' \approx 82$  мэВ с отношением интенсивностей 2:1. Особенность  $\varepsilon' \approx 42$  мэВ отвечает колебаниям атомов кислорода  $\hbar \omega_{1,2}$ , поляризованным в плоскости, перпендикулярной короткой оси октаэдра. Эта особенность наблюдалась нами и ранее [6, 10] в экспериментах, проведенных на спектрометрах ДИН-2ПИ [11] (Дубна, Россия) и IN1BeF (Гренобль, Франция), соответственно. Положение особен-

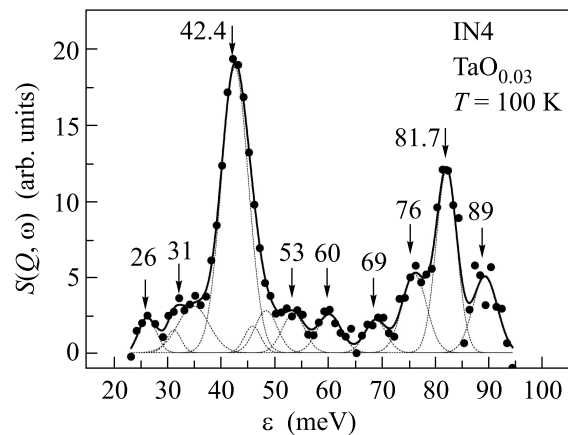


Рис.1. Спектр неупругого рассеяния медленных нейтронов в области локальных колебаний атомов кислорода после вычитания спектра рассеяния на чистом тантале. Положения особенностей, указанных стрелками, даны в мэВ

ности  $\varepsilon'' \approx 82$  мэВ соответствует ожидаемому значению энергии высокочастотной моды  $\hbar \omega_3$  колебаний атомов кислорода в тантале. Это следует из экспериментальной зависимости частот локальных колебаний легких атомов от расстояния, полученной для систем внедрения М-Х [4, 6]. Следует отметить, что наблюдаемый пик  $\varepsilon'' \approx 82$  мэВ не может быть проявлением многофононного рассеяния на атомах кислорода. В области передач энергии  $\varepsilon \approx 82$  мэВ суммарная интенсивность гармоник (200) и (110) фундаментальных колебаний осциллятора составляет около 1.5% от интенсивности моды  $\hbar \omega_{1,2} = 42.6$  мэВ и, соответственно, не более 3% от интенсивности пика  $\varepsilon'' \approx 82$  мэВ (рис.1). Таким образом, наблюдаемая особенность  $\varepsilon'' \approx 82$  мэВ есть искомая высокочастотная мода  $\hbar \omega_3$  колебаний атомов кислорода.

Обе фундаментальные моды колебаний атомов кислорода  $\hbar \omega_{1,2} \approx 42$  мэВ и  $\hbar \omega_3 \approx 82$  мэВ сопровождаются сателлитами. В области щели между сплошным спектром и спектром ЛК наблюдаются пики при передаче энергии  $\varepsilon \approx 26$  и 31 мэВ. Аналогичные особенности наблюдались нами во всех спектрах колебаний атомов *p*-элементов в фазах внедрения на основе переходных металлов Va группы. Ранее мы связывали данные моды с отщепленными от сплошного спектра колебаниями атомов металла, ближайших к атомам примеси. Это отщепление, как считалось, обусловлено дополнительным и очень сильным взаимодействием с примесным центром (константа связи, например, V-O почти на порядок больше, чем константа силового взаимодействия V-V [12]). Однако константа связи Ta-O имеет тот же порядок, что и

константа связи Та-Та [6]. Наиболее вероятным представляется предположение о том, что моды  $\varepsilon \approx 26$  и  $31$  мэВ отвечают колебаниям квазимолекулы (КМ), образуемой атомом примеси и ближайшим окружением из атомов матрицы ( $M_6X$  в случае октаэдрического междоузлия). Для большинства ТРВ на основе переходных металлов оценка энергий щелевых мод в КМ-приближении находится в хорошем согласии с экспериментальными данными [13,14]. В случае же Та-О такой расчет дает значения  $\hbar\omega_{k1} \approx 19$  мэВ и  $\hbar\omega_{k2} \approx 24$  мэВ, что заметно отличается от энергии экспериментально наблюдаемых пиков. Более того, справа от пика  $\hbar\omega_{1,2} \approx 42$  мэВ наблюдаются дополнительные особенности при  $\varepsilon \approx 53$  мэВ и  $\varepsilon \approx 60$  мэВ. Таким образом, мы видим сложную структуру локальных мод. Происхождение наблюдаемых спутников фундаментальных колебательных мод может быть различным.

Наиболее отчетливо структура спектра локализованных возбуждений атомов кислорода проявляется в высокочастотной части спектра. Измерение в режиме рождения фононов позволяет проводить исследования колебательных возбуждений большой энергии при низких температурах образца и уменьшить таким образом вклад многофононных процессов. Разрешение в высокочастотной области спектра  $\sim \Delta E/E \approx 5\%$  и для  $\varepsilon = E_0 - E \approx 90$  мэВ составляет  $\Delta E \approx 1$  мэВ. На рис.2 показан спектр  $TaO_{0.03}$  в виде  $S(Q, \omega)$  с энергетическим

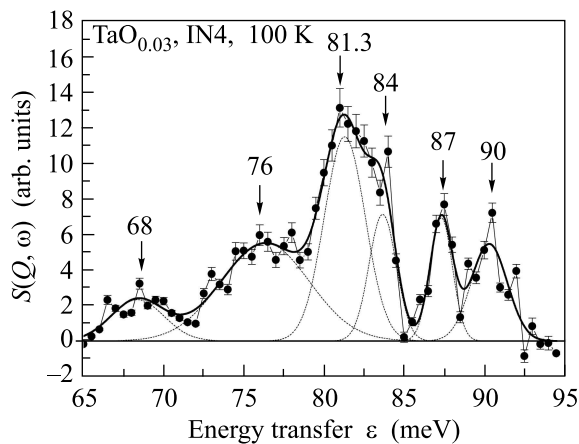


Рис.2. Высокочастотная мода колебаний атомов кислорода  $\hbar\omega_3 = 81.5$  мэВ и стоксовы (84, 87 и 90 мэВ) и антистоксовы (68 и 76 мэВ) боковые полосы. Вертикальными отрезками показана статистическая погрешность экспериментального спектра. Обозначения те же, что и на рис.1

шагом  $\Delta\hbar\omega = 0.5$  мэВ. Помимо пика  $\hbar\omega_3 \approx 82$  мэВ, в спектре имеются боковые полосы при передачах

энергии  $\varepsilon \approx \hbar\omega_3 \pm 6$  мэВ, близкие по интенсивности. Эти спутники, по-видимому, сами представляют собой набор линий с интервалом  $\Delta\varepsilon \approx 3$  мэВ.

**3. Обсуждение результатов.** Наблюдаемая структура высокочастотной полосы связана, по нашему мнению, со смещением атома кислорода из центра междоузельной позиции. Геометрия октаэдрического междоузлия в ОЦК решетке Та (параметр решетки  $a = 3.314 \text{ \AA}$ ) с радиусом атома  $R_{Ta} = 1.46 \text{ \AA}$  [15] такова, что при размещении в нем кислорода с атомным радиусом  $R_{Ox} = 0.66 \text{ \AA}$  [15, 16] происходят сильные смещения ( $\sim 0.4 \text{ \AA}$ ) ближайших к кислороду атомов матрицы [17]. Такое поведение соответствует приближению жестких сфер. Аналогичные значения смещений наблюдаются и в других растворах внедрения (см., например, [18]). Напротив, в базисной плоскости имеет место взаимодействие притяжения. Это приводит к неустойчивости кислорода в центре позиции. Из геометрических соображений следует, что имеется две четверки частных позиций вокруг центра октаэдра в базисной плоскости ОЦК решетки, потенциальная энергия атома кислорода в которых и между которыми ниже, чем в центре междоузлия (см. рис.3). Смещение первой четверки позиций

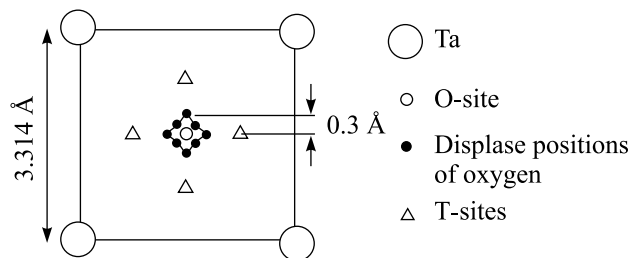


Рис.3. Предполагаемая конфигурация равновесных позиций и седловых точек атома кислорода в базисной плоскости (001) решетки тантала, смещенных на  $\Delta x_1$  и  $\Delta x_2$  от центра октаэдрического междоузлия, соответственно (см. текст)

от центра октаэдра составляет  $\Delta x_1 \approx 0.3 \text{ \AA}$  в сторону тетраэдрических позиций. Четыре позиции на диагоналях квадрата смещены на  $\Delta x_2 \approx 0.2 \text{ \AA}$ . Совокупность минимумов энергии между этими позициями образует слегка гофрированный энергетический желоб вокруг центра позиции в базисной плоскости. Кислород, вероятно, может совершать либрационные колебания в минимумах (четырех “дальних” позициях) или почти свободно передвигаться по энергетическому желобу. Движение вокруг геометрического центра октаэдра по позициям двух типов (четыре минимума в направлениях  $[100]$  и  $[010]$  и четыре седловые точки в направлениях  $[110]$  и  $[\bar{1}\bar{1}0]$ , см. рис.3) мо-

жет быть интерпретировано как суперпозиция двух круговых движений с соответствующими моментами инерции. Следовательно, в первом приближении наблюдаемые сателлиты по обе стороны от фундаментальной колебательной моды  $\hbar\omega_3 \approx 82$  мэВ могут быть описаны как вращательно-колебательные возбуждения. Расчет спектра вращательных переходов в таком представлении дает два набора эквидистантных линий с  $\Delta\hbar\omega_{r_1} = 2.9$  мэВ и  $\Delta\hbar\omega_{r_2} = 6.5$  мэВ. Полученные оценки находятся в хорошем согласии с положением наблюдаемых сателлитов (см. рис.2). Таким образом, получены спектроскопические указания на существование вращательно-колебательных возбуждений атома внедрения в решетке металла.

Реальное движение кислорода, по-видимому, сложнее. В зависимости от температуры и величины потенциальных барьеров между смещенными позициями, вращательное движение атома внедрения можно рассматривать как свободное вращение, заторможенное вращение и подбарьерное туннелирование между смещенными позициями. В отличие от вращательного движения молекул, момент инерции примесного атома относительно центра вращения является переменным. Атом внедрения вызывает большие искажения в ближайшем окружении, характер которых собственно и приводит к смещению примеси из центра междоузлий. Вращение примесного атома будет сопровождаться вращением связанной с ним деформации. Перекрывание волновых функций атома внедрения в минимумах должно приводить к туннельному расщеплению уровней. При низких температурах совокупное квантовое вращение примесных атомов и вызываемых ими деформаций можно рассматривать как движение, порождающее квазичастицы вихревого характера. Наличие таких состояний должно проявляться в специфической температурной зависимости коэффициента диффузии атома внедрения, а также теплоемкости и теплопроводности соответствующих твердых растворов внедрения в области низких температур. Помимо Ta-O, существование такого рода квазичастиц можно ожидать и в других ТРВ М-Х на основе переходных металлов, прежде всего, Va группы, например, в V-O и Nb-O. Данная модель может также явиться основой для объяснения сложной структуры и/или большой наблюдаемой ширины линий локальных мод в других системах, например М-Н.

Изложенная интерпретация результатов предлагает одно из возможных объяснений наблюдаемой сложной структуры локальных мод кислорода в решетке тантала. Для подтверждения предложенной

концепции следует провести исследования в области малых передач энергии с целью обнаружения элементарных возбуждений локализованного движения примеси в поле деформаций. Такие эксперименты планируются.

В заключение авторы благодарят сотрудников института Лауэ-Ланжевена Дж. Страйда<sup>2)</sup> и П. Пальо<sup>2)</sup> за помощь в проведении эксперимента на установке IN4.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и администрации Калужской области, проект # 04-03-97217.

1. С. А. Данилкин, В. В. Закуркин, С. И. Морозов, В. В. Сумин, ФТТ **22**, 3327 (1980).
2. С. И. Морозов, В. В. Сумин, А. В. Белушкин, И. Натканец, ФТТ **29**, 1653 (1987).
3. С. И. Морозов, В. В. Сумин, ФТТ **33**, 3107 (1991).
4. С. И. Морозов, В. В. Казарников, ФТТ **35**, 3145 (1993).
5. С. И. Морозов, С. А. Данилкин, В. Т. Эм, ЖЭТФ **109**, 2130 (1996).
6. С. И. Морозов, ФТТ **48**, 577 (2006).
7. С. А. Данилкин, М. Г. Землянов, В. П. Минаев и др., ФТТ **29**, 1112 (1987).
8. S. Danilkin, H. Fuess, E. Jadrovski et al., J. Alloys and Compounds **266**, 230 (1998).
9. С. И. Морозов, А. И. Бескровный, Н. Г. Примаков, С. И. Терехов, Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук, Издательский дом "ЭЙДОС", Калуга, 2002, вып.3, с.21710.
10. S. I. Mogozyov, A. Ivanov, ILL Experimental Report, Experiment No. 7-03-42, 2004, Grenoble, France.
11. В. А. Парфенов, П. С. Клемышев, И. Г. Морозов, А. Ф. Павлов, Neutr. Inelast. Scatt., Vienna, 1977, IAEA, Vienna, 1978, vol.1, p.81.
12. В. В. Сумин, С. А. Данилкин, С. И. Морозов. ФТТ **20**, 1731 (1978).
13. С. И. Морозов, Препринт ФЭИ-2190. Обнинск, 1991.
14. С. И. Морозов, С. А. Данилкин, А. И. Бескровный и др., Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук, "Полиграфинформ", Калуга, 2004, вып.3, с.289, 2004.
15. Г. В. Самсонов, И. М. Винницкий, Тугоплавкие соединения, справочник. М.: Металлургия, 1976.
16. Х. Дж. Гольдшмидт, Сплавы внедрения, т.1, М.: Мир, 1971.
17. V. K. Tewary, J. Phys. F: Metal Phys. **3**, 1515 (1973).
18. R. A. Jonson, W. D. Wilson, in Proc. Int. Conf. Interatomic potentials and simulations of lattice defects, N.Y., Plenum press, London, 1972, p.301.

<sup>2)</sup>J.Stride, P.Palleau.