

Низкоэнергетические тепловые возбуждения в системе V-O

С. И. Морозов¹⁾, А. С. Иванов⁺

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 18 сентября 2006 г.

После переработки 26 сентября 2006 г.

Представлены результаты исследования методом рассеяния медленных нейтронов тепловых возбуждений атомов твердого раствора системы V-O в области малых передач энергий. Обнаружены особенности низкочастотных возбуждений легкой примеси в решетке металла при передачах энергии $\varepsilon \approx 1.3$ мэВ и $\varepsilon \approx 2.4$ мэВ. Высказывается предположение, что причиной возникновения наблюдаемых низкоэнергетических возбуждений в V-O являются сильные локальные искажения вокруг примесного атома, приводящие к формированию эффективного потенциала сложной формы с почти плоским дном. Из анализа взаимодействия кислорода с ближайшими атомами матрицы делается вывод, что низкоэнергетические возбуждения атомов кислорода можно рассматривать как результат расщепления основного состояния в сложном потенциале. Схема уровней расщепленного состояния может быть получена в представлении заторможенного квантового вращения по окружности вокруг оси, проходящей через два ближайших к нему атома металла, или движения в двумерной потенциальной яме. На основании полученных результатов делается вывод, что в твердых растворах металл – примесь внедрения представляется возможным существование низкоэнергетических возбуждений вращательного характера.

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

Введение. В решетках переходных металлов p -элементы внедрения, такие как кислород, азот и углерод, занимают октаэдрические междуузлия (ОМ). В большинстве исследованных ранее систем структура локальных колебаний (ЛК) атомов внедрения отвечает симметрии междуузельной позиции (см., например, [1–5] и ссылки в них). Расстояния металл (М) – примесь (X) без учета локальных искажений составляют в октаэдрическом междуузлии ОЦК решетки $R'_{M-X} = a/2$ и $R''_{M-X} = a\sqrt{2}/2$ до первых и вторых соседей соответственно. Тетрагональная точечная симметрия ОМ в ОЦК решетках (D_{4h}) должна приводить к расщеплению ЛК на высокочастотный синглет, поляризованный вдоль короткой оси октаэдра (в направлении апикальных атомов) и низкочастотный дублет, поляризованный в базисной плоскости октаэдра. Именно такая структура спектра локальных колебаний наблюдалась нами ранее во всех исследованных металлических фазах внедрения систем V-(O,N) [1, 6] и (Ta,Nb)-N [4, 5]. Вместе с тем, при исследовании некоторых твердых растворов, например α -Ta-O, долгое время не удавалось надежно установить энергетическое положение высокочастотной моды ЛК.

В работе [7] по исследованию методом неупругого рассеяния медленных нейтронов (НРН) твердого раствора Ta-O было высказано предположение, что атом кислорода смещается из геометрического центра занимаемого им междуузлия решетки атомов матрицы, и это обстоятельство затрудняет наблюдение высокочастотной моды колебаний из-за ее расщепления. Действительно, в последующей работе [8] были обнаружены спутники локализованных мод колебаний атома кислорода в решетке тантала. Помимо пиков, отвечающих фундаментальным колебаниям атомов кислорода ($\hbar\omega_{1,2} \approx 42$ мэВ и $\hbar\omega_3 \approx 82$ мэВ), в спектре локализованных состояний наблюдались боковые полосы при передачах энергии $\varepsilon \approx \hbar\omega_3 \pm 6$ мэВ. Исходя из полученных данных, был сделан вывод о том, что наблюдаемые спутники связаны с вращательно-колебательными возбуждениями кислорода в поле окружающих его атомов металла. Было высказано предположение, что в спектрах неупругого рассеяния нейтронов твердых растворов внедрения (например, в (V,Nb,Ta)-(O,N)) должны наблюдаться особенности, отвечающие энергетическим возбуждениям, связанным с квантовым вращением примесного атома.

Целью настоящей работы являлся поиск такого рода возбуждений в системе V-O. Ниже представлены результаты исследования и анализа низкоэнерге-

¹⁾e-mail: morozov@ippe.ru

тической области спектра тепловых возбуждений в твердом растворе $\text{VO}_{0.024}$.

Приготовление образцов и постановка эксперимента. Образцы представляли собой плоские пластины 40×60 мм толщиной 1×3 мм. Исходный ванадий насыщался кислородом из газовой фазы при температуре $T = 1000^\circ\text{C}$ с последующим гомогенизирующим отжигом. Состав контролировался по объему поглощенного газа, привесу и изменению параметра решетки. Параметры решетки исходного ванадия и исследуемого сплава $\text{VO}_{0.024}$ составляли $a = 3.028 \text{ \AA}$ и $a = 3.04 \text{ \AA}$, соответственно.

НРН-измерения проводились на спектрометре прямой геометрии IN4 (институт Лауэ-Ланжевена, Гренобль, Франция) при 1.6 K . Начальная энергия нейтронов составляла $E_0 = 6.2 \text{ мэВ}$. Измерения проводились в интервале углов рассеяния $11^\circ - 134^\circ$ в геометрии "на пропускание". Спектры $\text{VO}_{0.024}$ складывались в интервалах переданных нейтронами импульсов $\Delta Q \approx 0.4 \text{ \AA}^{-1}$. Разрешение в области упругого пика составляло $\Delta E \approx 0.3 \text{ мэВ}$ (FWHM).

Экспериментальные результаты и обсуждение. На рис.1. представлены спектры НРН спла-

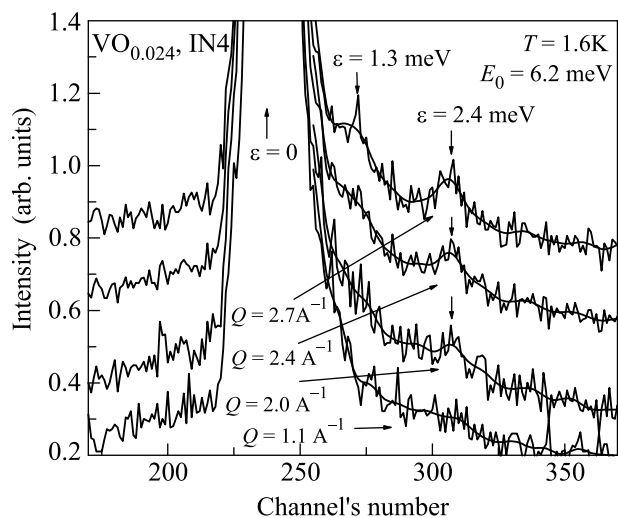


Рис.1. Спектр НРН по времени пролета твердого раствора $\text{VO}_{0.024}$ при температуре $T = 1.6 \text{ K}$. Вертикальными стрелками показаны пики низкоэнергетических в спектральной области рождения тепловых возбуждений

ва $\text{VO}_{0.024}$ в области упругого пика для различных значений переданного импульса Q . В области $\epsilon = E_0 - E > 0$, отвечающей процессам с рождением тепловых возбуждений, были обнаружены слабые особенности при передаче энергии $\epsilon \approx 1.3 \text{ мэВ}$ и $\epsilon \approx 2.4 \text{ мэВ}$. Положение особенностей не зависит от переданного импульса Q . Интенсивность же пиков с ростом Q

возрастает. Наблюдаемые в $\text{VO}_{0.024}$ пики отсутствуют в спектрах исходного ванадия.

Природа данных особенностей может быть связана с динамическим смещением центра масс внедренного атома из геометрического центра октаэдрического междоузлия. Размеры атомов p -элементов в твердых растворах М-Х определяются их ковалентными радиусами [9]. В твердом растворе V-O кислород занимает ОМ решетки ванадия и создает сильные деформации вокруг себя. Расстояние между ближайшими атомами ванадия и кислорода в $\text{VO}_{0.024}$ без учета локальных искажений решетки $R'_{V-O} = a/2 = 1.52 \text{ \AA}$ существенно меньше, чем сумма их радиусов $R'_{V+O} = R_V + R_O = 1.34 \text{ \AA} + 0.66 \text{ \AA} = 2.0 \text{ \AA}$ [9]. Это ведет к сильному смещению ближайших к кислороду атомов металла. Несмотря на большие смещения апикальных атомов ванадия (в β' -фазе V-O такие смещения составляют $2\Delta_1 \approx 0.53 \text{ \AA}$ [10]), в α -фазе расстояние от кислорода до первых соседей атомов металла остается, по-видимому, заметно меньше равновесного расстояния парного взаимодействия V-O $r_0 = R_{V+O}$. Поэтому можно ожидать больших отрицательных значений поперечных связей f_t ($f_t = V'(r_1)/r_1$, где r_1 – расстояние между атомом кислорода и первыми соседями (апикальными атомами металла) с учетом искажений, а $V'(r_1)$ – производная парного потенциала взаимодействия V-O в точке r_1 [11]). В то же время, расстояние от центра ОМ до вторых соседей заметно больше, чем R_{V+O} . При определенных условиях эти обстоятельства могут приводить к неустойчивости атома кислорода в центре позиции и, по-видимому, его большим динамическим смещениям из центра октаэдра (см. рис.2). В таком представлении атом внедрения вместе с апикальными атомами ванадия образует квазимолекулу в виде вытянутого волчка. В свою очередь, вращение квазимолекулы вокруг оси z (рис.2) можно рассматривать как движение по окружности частицы с некоторой эффективной массой.

На рис.3 показано сечение эффективного потенциала V взаимодействия кислорода с ближайшим окружением в ОЦК решетке ванадия базисной плоскостью октаэдрического междоузлия, занимаемого атомом кислорода. Расчеты выполнялись для парного потенциала U взаимодействия V-O типа Леннарда – Джонса ($U_{\min} = 300 \text{ мэВ}$ и $r_0 = 2 \text{ \AA}$). Вдоль линии минимального градиента эффективного потенциала V (штриховая линия на рис.3) имеется четыре минимума и четыре седловых точки с потенциалами V_4 относительно минимумов. Потенциальная кривая вдоль штриховой линии определяет ориентационный потенциал V_{ang} . Еще одна седловая точка с

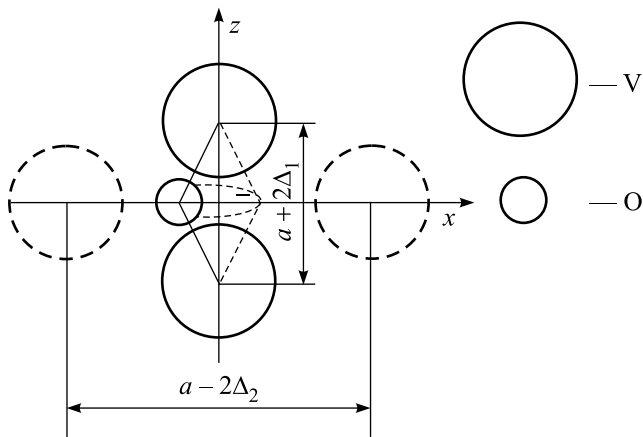


Рис.2. Динамическое смещение атома кислорода из центра октаэдрического междуузлия ОЦК решетки ванадия. Сечение плоскостью (010). Пунктиром обозначены проекции атомов металла в базисной плоскости (001) на плоскость (010). a – параметр решетки твердого раствора V-O. Δ_1 и Δ_2 – смещения атомов металла в направлении z и x соответственно в результате внедрения атома кислорода

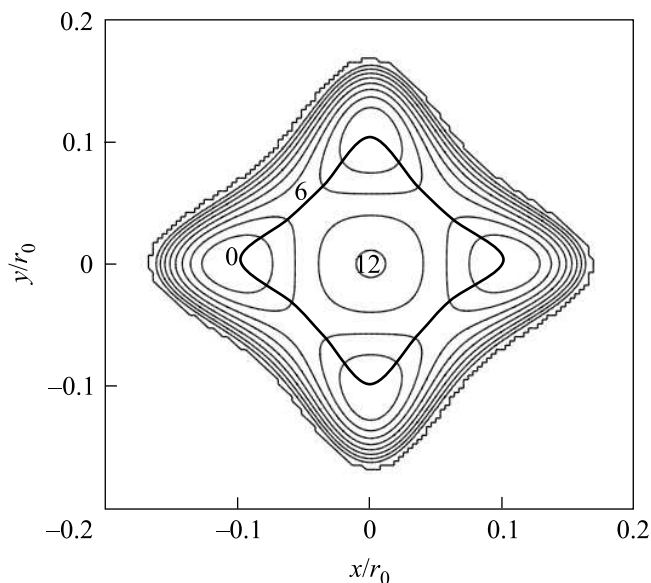


Рис.3. Карта эквипотенциальных линий взаимодействия V-O в плоскости x - y октаэдрической позиции. Пунктирной линией показана линия минимумов градиента потенциальной энергии кислорода вокруг центра октаэдрической позиции. Имеется четыре минимума и четыре седловых точки вдоль штриховой линии и одна седловая точка в центре октаэдра. Цифрами даны значения (в мэВ) потенциальной энергии кислорода в седловых точках относительно абсолютного минимума

большим значением энергии V_1 имеется в центре октаэдра. Таким образом, вокруг центра октаэдра образуется гофрированный энергетический желоб V_{ang} в

базисной плоскости, по которому возможно движение атома кислорода. Глубина минимумов относительно седловых точек (высоты потенциальных барьеров V_1 и V_4) и их смещение относительно центра октаэдра определяются смещением апикальных атомов Δ_1 из положений равновесия в идеальной ОЦК решетке.

Движение кислорода в таком потенциале при малых амплитудах возбуждений можно рассматривать как либрационные колебания, заторможенное или почти свободное вращение в зависимости от высоты потенциального барьера между позициями.

На рис.3 приведен результат расчета для смещения апикальных атомов $\Delta_1 = 0.3 \text{ \AA}$. Это смещение атомов металла обеспечивает образование четырех минимумов потенциальной энергии на расстоянии $\delta r \approx 0.21 \text{ \AA}$ от центра ОМ в плоскости $z = 0$. Именно такого смещения атома внедрения следует ожидать в приближении жестких сфер. Потенциальный барьер между ближайшими друг к другу минимумами составляет $V_4 \approx 7 \text{ мэВ}$, а между двумя противоположными – $V_1 \approx 12 \text{ мэВ}$. Высота V_4 меньше, чем $\square \hbar \omega_{lb} \approx 10 \text{ мэВ}$, где ω_{lb} – оценка возможной частоты либрационных колебаний атома внедрения в потенциальном поле V_{ang} . Это означает, что движение атома можно рассматривать как заторможенное вращение. В случае невысокого потенциального барьера V_4 ($V_4 \leq \hbar \omega_{lb}$) энергетические уровни заторможенного вращения слабо отличаются от собственных значений энергии частицы, движущейся в постоянном поле [12].

В приближении свободного вращения по окружности энергии частицы равна

$$E_m = \frac{\Delta E}{2} \cdot n^2, \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots; \quad \Delta E = \frac{\hbar^2}{J};$$

J – момент инерции относительно оси вращения z . При наличии такого рода движений атома внедрения в кристалле в спектре НРН должны наблюдаться эквидистантные пики энергетических возбуждений при передачах энергии $\varepsilon = \Delta E \cdot n$. Учет возмущения, вносимого потенциалом V_{ang} , должен приводить к значению энергии основного состояния $\varepsilon_0 \approx \square V_4$ и снятию вырождения для некоторых значений n [13].

Расчеты в приближении свободного вращения с радиусом $\delta r = 0.21 \text{ \AA}$ и эффективной массой кислорода $m_{ef} = 20 \text{ ату}$ дают значения постоянной межуровневых переходов $\Delta E \approx 4.5 \text{ мэВ}$. Значения энергии наблюдаемых пиков несколько меньше, чем расчетные. Для получения согласия с экспериментом надо предположить, что радиус вращения больше, чем это следует из приближения жестких сфер. Если принять, что смещения апикальных атомов в α -

фазе и β' -фазе одинаковы ($2\Delta_1 \approx 0.53 \text{ \AA}$ [10]), то расчет дает положение минимумов потенциальной энергии на расстоянии $\delta r_{ef} = 0.33 \text{ \AA}$ от центра октаэдра. Тогда постоянная ΔE для $m_{ef} = 20 \text{ amu}$ составляет $\Delta E \approx 2 \text{ мэВ}$. Этот результат удовлетворительно согласуется с энергией наблюдаемых пиков.

Очевидно, что свободное вращение атома с постоянным моментом инерции относительно оси вращения является весьма грубым приближением реального движения атома внедрения. Более точной моделью представляется описание движения как суперпозиции двух вращений с диаметрами, соответствующими экстремальным значениям расстояния между противоположными точками траектории (см. рис.3).

Малая высота барьера вдоль траектории движения частицы ($V_4 \approx 7 \text{ мэВ}$) и между противоположными минимумами ($V_1 \approx 12 \text{ мэВ}$, см. рис.3) по отношению к энергиям локальных колебаний атома кислорода ($\hbar\omega_{1,2} \approx 42 \text{ мэВ}$ и $\hbar\omega_3 \approx 82 \text{ мэВ}$) означает, что функция эффективного потенциала атома внедрения в поле окружающих атомов металла имеет почти плоское дно. В таком случае, как известно, квантово-механический расчет дает дискретный спектр энергетических уровней, аналогичный спектру вращения частицы на окружности. Следовательно, спектр элементарных низкочастотных возбуждений, соответствующий экспериментально наблюдаемым пикам, может быть получен также, если атом находится в двумерном потенциальном ящике, то есть в условиях чисто динамического смещения большой амплитуды атома внедрения из центра междоузлия. При этом движение частицы в квантовой яме в первом возбужденном состоянии можно рассматривать как квазивращение.

Выводы. Энергетический спектр атомов кислорода в ванадии формируется, как представляется, сложным ангармоническим потенциалом. Наличие четырех близкорасположенных минимумов потенциальной энергии ведет к расщеплению основного состояния. Наблюдаемые низкоэнергетические особенности в спектре V-O определяются, по-видимому, движением кислорода в поле эффективного потенциала с широким ($2\delta r \geq 0.4 \text{ \AA}$) слегка вогнутым дном. Наиболее вероятная траектория движения имеет форму деформированного квадрата (штриховая линия на рис.3). Моделью такое движение может рассматриваться как заторможенное квантовое вращение по концентрическим окружностям двух радиусов ($\delta r_1 \approx \delta r$, где δr есть смещение минимумов потенциала от центра междоузлия, и $\delta r_2 \leq \delta r/\sqrt{2}$) вокруг оси, соединяющей два ближайших к кисло-

роду атома металла, или движение атома кислорода в двумерном потенциальном ящике с характерными размерами $l \approx \pi\delta r$.

В целом движение кислорода, несомненно, сложнее. Тем не менее, в твердых растворах представляется возможным существование энергетических возбуждений вращательного характера.

Заключение. Рассматриваемая модель и проведенные оценки указывают на принципиальную возможность существования низкочастотных возбуждений легких атомов в твердых растворах и вероятную вихревую природу наблюдаемых особенностей. (Качественные выводы не зависят от выбора конкретного парного потенциала.) Изложенная интерпретация результатов предлагает одну из возможных физических моделей поведения примесного атома, вносящего большие искажения в кристаллическую решетку матрицы. Для подтверждения предложенной концепции локализованного движения примеси в ангармоническом силовом поле типа квантовой ямы следует провести исследования температурной и импульсной зависимостей интенсивности рассеянных нейтронов в области малых передач энергии. Проведение таких экспериментов планируется.

В заключение авторы благодарят сотрудников института Лауэ-Ланжевена Дж. Страйда²⁾ и П. Пальо²⁾ за помощь в проведении эксперимента на установке IN4.

1. С. А. Данилкин, В. В. Закуркин, С. И. Морозов, В. В. Сумин, ФТТ **22**, 3327 (1980).
2. С. И. Морозов, Письма в ЖЭТФ **67**, 326 (1998).
3. С. И. Морозов, В. В. Сумин, А. В. Белушкин, И. Натканец, ФТТ **29**, 1653 (1987).
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. S. A. Danilkin, V. P. Minaev, and V. V. Sumin, Physica B **174**, 241 (1991).
7. С. И. Морозов, ФТТ **48**, 577 (2006).
8. С. И. Морозов, В. В. Казарников, А. С. Иванов, Письма в ЖЭТФ **83**, 588 (2006).
9. Х. Дж. Гольдшмидт, *Сплавы внедрения*, М.: Мир, 1971, т. 1.
10. K. Hiraga and M. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Jap. **34**, 965 (1973).
11. Г. Лейбфрид, Н. Бройер, *Точечные дефекты в металлах*, М.: Мир, 1981.
12. B. Alefeld, A. Kollmar, and B. A. Dasannacharya, J. Chem. Phys. **63**, I4415 (1975).
13. У. Флайгер, *Строение и динамика молекул*, т. 1, М.: Мир, 1982.

²⁾J. Stride, P. Palleau.