

## Температурная зависимость кинетической энергии в аморфном сплаве $Zr_{40}Be_{60}$

Г. Ф. Сырых<sup>+</sup>, А. А. Столяров<sup>\*1)</sup>, М. Крыстиньяк<sup>×2)</sup>, Д. Романелли<sup>×2)</sup>, Р. А. Садыков<sup>\*</sup>

<sup>+</sup> Научно-исследовательский центр “Курчатовский Институт”, 123182 Москва, Россия

<sup>\*</sup> Институт ядерных исследований РАН, 117312 Москва, Россия

<sup>×</sup> ISIS, Лаборатория Резерфорда в Апплтон, OX11 0QX, Оксфорд, Великобритания

Поступила в редакцию 9 марта 2017 г.

Впервые средняя кинетическая энергия  $\langle E(T) \rangle$  атомных ядер каждого элемента аморфного сплава  $Zr_{40}Be_{60}$  в температурном диапазоне 10–300 К была измерена на спектрометре VESUVIO (ISIS). Проведено сравнение и получена удовлетворительная согласованность экспериментальных значений  $\langle E(T) \rangle$  с теоретическими расчетами, в которых использовали парциальные спектры Zr и Be, полученные рекурсивным методом. Также было проведено сравнение экспериментальных данных с моделью Дебая.

DOI: 10.7868/S0370274X17090089

**Введение.** Наиболее интенсивно эксперименты по глубокому неупругому рассеянию начали проводиться в 80-е годы 20 века, когда стало возможным создание импульсных источников нейтронов с интенсивными потоками тепловых нейтронов. Данный метод с использованием нейтронов с энергиями от нескольких эВ до кэВ позволяет исследовать атомную динамику в конденсированных средах, в частности, энергию отдачи, кинетическую энергию и среднеквадратичное смещение атомов. Усовершенствование нейтронных спектрометров за последние 20 лет позволило проводить эксперименты с более широким кругом образцов (стекла, гидриды металлов, сплавы и т.д.) при различных термодинамических условиях [1].

Системы, в которых дисперсионные кривые фононов трудно охарактеризовать и/или измерить, могут быть исследованы с помощью нейтронного Комптоновского рассеяния (НКР), которое можно охарактеризовать как масс-спектрометрию, дающую дополнительную информацию о компонентах импульсов ядер элементов мишени, различающихся по массе, в направлении момента переданного импульса нейтронов [2–4]. В НКР эта информация с разрешающей способностью по массам химических элементов извлекается из доплеровского уширения пиков отдачи. Ширина пика отдачи в импульсном представлении пропорциональна первому моменту проектируемой атомом фононной

плотности состояний  $g(E)$ . Таким образом, измерение НКР определяет интеграл по  $g_m(v)$ , взвешенный по  $v$ , независимо от характера дисперсионного соотношения [2–4]. Это очень важная особенность НКР, необходимая для измерений, связанных с проявлениями фононов (например, сверхпроводимость), так как выделяются высокоэнергетические фононные моды. Это, например, контрастирует с фактором Дебая–Валлера, который задается интегралом по  $g(E)$ .

Изучение атомной динамики в металлических стеклах имеет огромное фундаментальное и практическое значение. Металлические стекла как правило состоят из нескольких различных элементов. Сплавы ZrBe занимают особое место среди разупорядоченных металлических систем, поскольку состоят из частиц с разными массами и размерами, поэтому могут оставаться аморфными при разных соотношениях Zr и Be.

Исследованный образец был получен быстрой закалкой из расплава на поверхности вращающегося медного диска в гелиевой атмосфере [5]. Детальные исследования атомной структуры и динамики, также как и сверхпроводимость, в аморфных соединениях  $Zr_{1-x}Be_x$  ( $x = 0.3–0.6$ ) проводили с помощью рассеяния нейтронов. На рис. 1 представлены парциальные плотности состояний Zr и Be, рассчитанные Братковским [5], которые хорошо согласуются с обобщенной плотностью колебательных состояний, полученной с помощью рассеяния тепловых нейтронов. Характерно, что плотность состояний Be определена и в низкочастотной части спектра.

<sup>1)</sup> e-mail: AStolyarov@inr.ru

<sup>2)</sup> M. Krzystyniak, G. Romanelli.

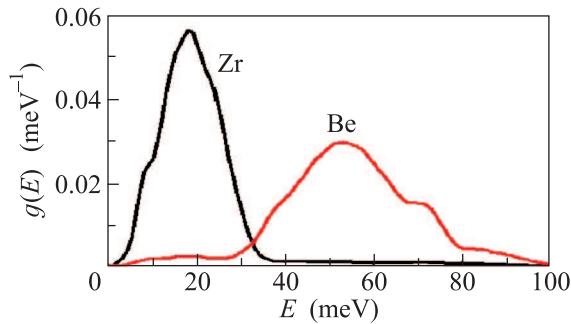


Рис. 1. (Цветной онлайн) Парциальные плотности состояний для Zr и Be

**Описание эксперимента.** Эксперимент по глубокому неупругому рассеянию на аморфном сплаве  $Zr_{40}Be_{60}$  был проведен на DINS-спектрометре VESUVIO (ISIS, Великобритания) (рис. 2). Данная установка позволяет работать с энергией первичного нейтронного пучка, лежащей в диапазоне 1–150 эВ, что соответствует области переданного импульса 20–250  $\text{\AA}^{-1}$ . В обработке экспериментальных данных использованы спектры, полученные на обратном рассеянии ( $130\text{--}163^\circ$ ) в силу их высокой точности.

**Описание спектрометра VESUVIO.** Рассеяние вперед измеряется (S135–S198 на рис. 2) 64 YAP-детекторами, допированными церием. На рис. 2 представлена схема спектрометра VESUVIO. Позиции фольг, используемых в разностных измерениях, обозначены желтым цветом. При показанных положениях фольга перекрывает детекторы S135–S142, S151–S158, S167–S174, S183–S190. Остальные детекторы соответственно открыты. По мере перемещения фольг в стороны, перекрытые фольгой детекторы становятся открытыми, и наоборот. Детекторы рассеяния вперед находятся на расстоянии от 50 до 75 см от положения образца и сгруппированы в 8 колонок по 8 детекторов в каждой, 4 из которых находятся выше, а 4 – ниже горизонтальной плоскости, проходящей через центр образца. Детекторы рассеяния вперед перекрывают угловой диапазон  $33\text{--}67^\circ$ . На обратном рассеянии находятся 132 допированных  ${}^6\text{Li}$  нейтронных детектора (S3–S134 на рис. 2), расположенных в полукруг ниже плоскости рассеяния. Они находятся на расстоянии от 45 до 70 см от позиции образца и имеют размеры  $4 \times 2 \times 0.6$  см. Детекторы обратного рассеяния перекрывают угловой диапазон  $130\text{--}163^\circ$ . Золотые фольги используются для определения энергии  $E_1$  зарегистрированных нейтронов. Золото содержит широкий нейтронно-ядерный резонансный пик, сильно поглощающий нейтроны с энергией в интервале  $E_1 \sim 4.9 \pm 0.15$  эВ [6]. Этот пик намного превосходит поглощающую способность фоль-

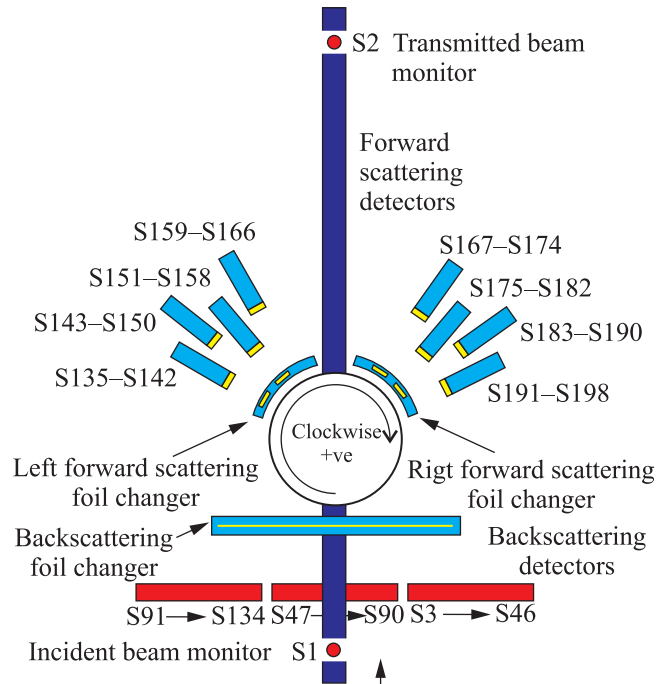


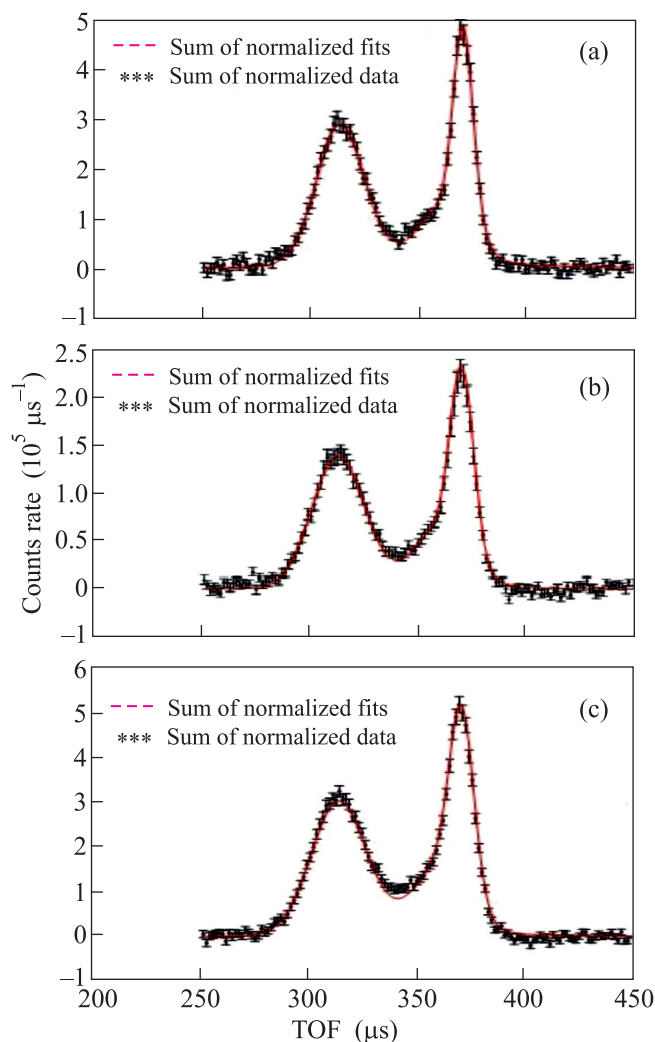
Рис. 2. (Цветной онлайн) Принципиальная схема DINS-спектрометра VESUVIO. Детекторы рассеяния вперед – S135–S198, детекторы обратного рассеяния – S3–S134. Позиции фольг, используемых в разностных измерениях, обозначены желтым цветом. На рисунке фольга прикрывает детекторы S135–S142, S151–S158, S167–S174, S183–S190

ги для нейтронов, что в ряде экспериментов используется для определения энергии рассеянных нейтронов.

**Экспериментальные данные.** Эксперимент проводили при трех температурах: 10, 200 и 300 К (при каждой температуре образец измеряли 24 ч). На рис. 3 представлены три времяпролетных спектра, соответствующие температурам 10, 200 и 300 К. Суммирование спектров выполняли в программном пакете MANTID PLOT. В программе Matlab шкала по времени пролета была переведена в шкалу переданного импульса, а резонансные пики были аппроксимированы нормальным распределением. На всех спектрах отчетливо видны резонансные пики, соответствующие трем химическим элементам – Zr, Be, а также Al, из которого был изготовлен контейнер для образца. Некоторые детекторы дали плохие спектры, из-за чего оптимизатор попадал в локальный минимум. Хотя этого можно было в принципе избежать благодаря многоступенчатой глобальной оптимизации, но такая стратегия была отклонена, как отнимающая много времени. Спектры, выбивавшиеся из общей картины, были ис-

Таблица 1. Значения кинетической энергии Zr и Be

$T, K$	$(E_{Zr})_{теор} (мэВ)$	$(E_{Zr})_{эксп} (мэВ)$	$(E_{Zr})_{Дебай} (мэВ)$	$(E_{Be})_{теор} (мэВ)$	$(E_{Be})_{эксп} (мэВ)$	$(E_{Be})_{Дебай} (мэВ)$
10	18	15	14.0	28	26	28.4
200	36	32	28.4	49	47	50.1
300	46	45	40.0	67	62	58.8

Рис. 3. (Цветной онлайн) Суммарный времяпролетный спектр при  $T = 10 K$  (a),  $T = 200 K$  (b),  $T = 300 K$  (c)

ключены при процессе усреднения значений ширины пиков. Вычет спектров, полученных неисправными детекторами, не оказал существенного влияния на конечные результаты. Для каждой угловой партии детекторов была проведена процедура ковергенции с целью уменьшения хи-квадрата (например, при  $T = 10 K$ , детекторы 3-46) с 6-ю итерационными шагами, в результате чего хи-квадрат был понижен с 1.88 до 1.337.

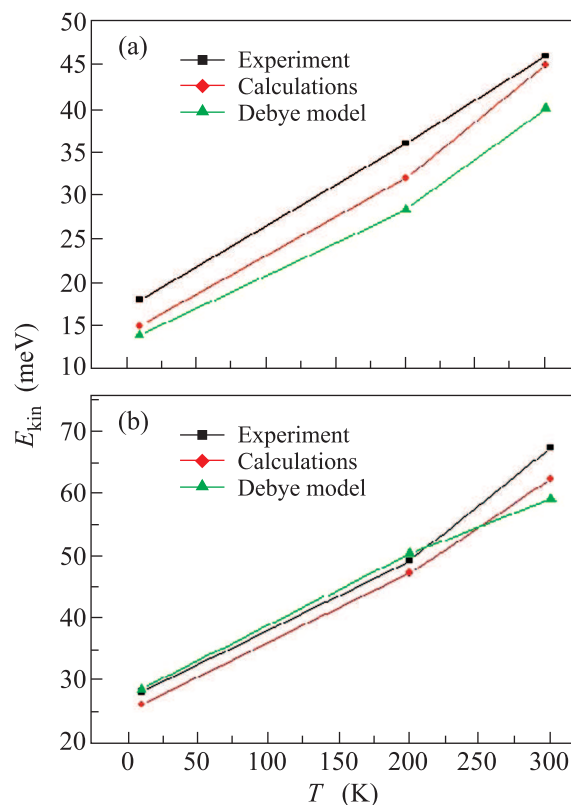


Рис. 4. (Цветной онлайн) Температурная зависимость средней кинетической энергии атомов Zr (a) и Be (b) согласно эксперименту, теоретическим расчетам и модели Дебая

**Расчет кинетической энергии ядер химических элементов образца.** Экспериментальные спектры были переведены в шкалу переданного импульса, а резонансные пики фитированы распределением Гаусса. Экспериментальные значения кинетической энергии были вычислены по формуле

$$E = \frac{2\sigma_p^2}{3M}, \quad (1)$$

где  $\sigma_p$  – полуширина пика,  $M$  – масса химического элемента, соответствующего данному пику. Теоретические значения  $E_{кин}$  были получены по этой же формуле, но полуширину пика определяли как

$$\sigma^2 = M \int_0^\infty \frac{E}{2} \coth\left(\frac{E}{2kT}\right) g(E) dE,$$

Таблица 2. Факторы Дебая–Валлера для Zr и Be

T, K	$\langle u^2 \rangle$ ( $10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$ ), Zr	$\langle u^2 \rangle$ ( $10^{-2} \text{ \AA}^{-2}$ ), Be	$\Theta_D$ , Zr	$\Theta_D$ , Be
10	0.75	0.98	$0.87 \cdot 10^{-3}$	$0.53 \cdot 10^{-4}$
200	0.81	1.30	$2.2 \cdot 10^{-13}$	$1.57 \cdot 10^{-15}$
300	0.83	1.45	$3.66 \cdot 10^{-15}$	$4.1 \cdot 10^{-17}$

где  $g(E)$  – плотность состояний, рассчитанная Братковским рекурсивным методом.

На рис. 4а, b представлены сравнительные графики температурных зависимостей средней кинетической энергии атомов Zr и Be, полученные тремя разными способами. В табл. 1 представлены сравнительные данные экспериментальных и теоретических значений кинетической энергии Zr и Be.

**Расчет среднеквадратичного смещения атомов Zr и Be в образце.** На основе парциальных плотностей состояний по формуле

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar^2}{2M} \int_0^\infty \frac{g(E)}{E} \coth\left(\frac{E}{2kT}\right) dE \quad (2)$$

были вычислены значения среднеквадратичного смещения независимо для Zr и Be при разных температурах, а также соответствующие факторы Дебая–Валлера (табл. 2). Примечательно, что этот параметр  $\ll 1$  при неупругом рассеянии [7].

**Заключение.** Эксперимент на уникальном спектрометре VESUVIO позволил получить важную термодинамическую информацию о металлическом стекле  $Zr_{40}Be_{60}$ , состоящем из разрозненных по массе частиц. Методом глубокого неупругого рассеяния была определена средняя кинетическая энергия Zr и Be в широком интервале температур. Полученные данные достаточно точны, поскольку массы химических элементов в образце значительно превышают массу вещества, из которого изготов-

лен контейнер для образца. Установлено довольно хорошее согласование экспериментальных данных с теоретическими расчетами. Получено распределение ядерного момента импульса циркония и бериллия при различных температурах, позволившее определить основные параметры, характеризующие динамику атомов в металлическом стекле  $Zr_{40}Be_{60}$ .

Авторы благодарны ISIS за предоставленную возможность проведения эксперимента и Александру Иванову за участие в эксперименте и обсуждение первичных результатов. Работа частично поддержана РФФ # 16-12-10065.

1. C. Andreani, D. Colognesi, J. May, G. F. Reiter, and R. Senesi, *Adv. Phys.* **54**, 377 (2005).
2. M. Krzystyniak, *The Journal of Chemical Phys.* **133**, 144505 (2010).
3. M. Krzystyniak and F. Fernandez-Alonso, *Phys. Rev. B* **83**, 134305 (2011).
4. M. Krzystyniak, M. A. Adams, A. Lovell, N. T. Skipper, S. M. Bennington, J. Mayers, and F. Fernandez-Alonso, *Faraday Discussions* **151**, 171197 (2011).
5. А. М. Братковский, С. Л. Исаков, С. Н. Ишмаев, И. П. Садиков, А. В. Смирнов, Г. Ф. Сырых, М. Н. Хлопкин, Н. А. Черноплеков, *ЖЭТФ* **100**, 1392 (1991).
6. P. Paolo and R. Senesi, *Phys. Rep.* **508**, 45 (2011).
7. M. A. Fradkin, S.-X. Zeng, and R. O. Simmons, *Phys. Rev. B* **49**, 3197 (1994).