

Спектр колебательных частот кристаллического вольфрама при температурах 293 и 2400 К

© В.А. Семенов, О.А. Дубовский, А.В. Орлов, Д.В. Савостин, В.В. Сударев

ГНЦ РФ Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского,
Обнинск, Россия

E-mail: semenov@ippe.ru

Впервые в интервале температур от комнатной до 2400 К измерены спектры неупругого рассеяния медленных нейтронов для тугоплавкого ($T_{\text{melt}} = 3680$ К) переходного металла VI группы периодической системы элементов вольфрама (W). Измерение спектров рассеянных нейтронов W проводилось на времяпролетном спектрометре ДИН-2ПИ реактора ИБР-2 (Дубна). Нагревание образца осуществлялось с помощью высокотемпературного термостата TS3000 К. Из измеренных спектров методом итераций определен спектр частот кристаллической решетки вольфрама при температурах 293 и 2400 К. С ростом температуры наблюдается общее смягчение частотного спектра W, что объясняется возрастанием роли эффектов ангармонизма колебаний в области высоких температур. Экспериментальные результаты сравниваются с модельными расчетами спектра частот W.

Работа выполнена при финансовой поддержке Госкорпорации „Росатом“ по контракту № Д.4ф.43.90.13.1042.

1. Введение

Широкое использование переходных металлов в технических устройствах, в том числе и в устройствах для атомной энергетики, непрерывно стимулирует изучение их свойств, в частности, структурно-динамических, проявляемых в различных условиях. Наиболее эффективными методами исследования структурно-динамических свойств являются методы рассеяния медленных нейтронов и синхротронного излучения. С их помощью были проведены исследования по структуре и динамике атомов кристаллической решетки для ряда практически значимых тугоплавких переходных металлов, как при нормальных условиях, так и в области высоких температур и давлений [1–12]. Было обнаружено, что в дисперсии колебаний атомов этих металлов проявляются аномальные особенности (пересечения фононных ветвей, наличие на них перегибов, приводящих к появлению особых точек в частотном распределении и др.), которые не вызываются требованиями симметрии решетки. Полученные на базе измеренных дисперсионных кривых спектры частот (функции плотности фононных состояний) в ряде случаев ведут себя нерегулярно с температурой [8]. Как известно, характерной особенностью переходных элементов (металлов) является наличие у них частично заполненных внутренних оболочек. Расчеты показывают, что электроны частично заполненных оболочек в сравнении с электронами заполненных оболочек более слабо связаны со своими ионными остовами. Их состояния лежат вблизи поверхности Ферми и в значительной степени определяют физико-химические свойства переходных металлов [13]. Температура и давление, воздействуя на электронную систему переходных металлов, могут существенным образом влиять на их свойства. Для многих практически значимых переходных *d*-металлов, относящихся к IV, V и VI группам периодической системы элементов (Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta) были проведены структурно-динамические исследования при

высоких температурах [3–11], а в отдельных случаях и при высоких давлениях [12]. Для W, насколько нам известно, исследования динамики решетки проводились только при комнатной температуре. В 1964 г. методом неупругого рассеяния нейтронов Чен и Брокхауз [14] измерили дисперсионные кривые для W и обнаружили в них ряд особенностей. В частности, оказалось, что продольная ветвь в направлении [001] имеет максимум при волновом векторе $\xi = 0.7$, а две поперечные ветви в направлении [110], почти вырожденные при малых ξ , пересекаются при $\xi \sim 0.45$. При интерпретации результатов было указано на необходимость учета при описании динамики решетки вольфрама дальнедействующих сил. В частотном распределении W (в статье не приводится), вычисленном в рамках метода Борна–Кармана с учетом взаимодействий до восьмых соседей, авторы отметили два максимума: при $4.6 \cdot 10^{12}$ и $6.3 \cdot 10^{12}$ Hz. Последующее измерение с W при комнатной температуре [15] с целью обнаружения эффекта Кона [16] не дало однозначного ответа на вопрос о наличии коновской особенности при $\xi \sim 0.92$, но более обстоятельно подтвердило результаты работы [14]. В дальнейшем дисперсионные кривые W, измеренные в работах [14,15], неоднократно использовались при разработке динамических моделей переходных металлов и для вычисления дисперсионных кривых и плотности фононных состояний W. Прямых измерений плотности фононных состояний W нами в литературе не обнаружено.

В данной работе мы приводим результаты по измерению спектров частот W при температурах 293 и 2400 К с использованием метода неупругого рассеяния медленных нейтронов.

2. Эксперимент

Вольфрам (W), наряду с хромом и молибденом, относится к переходным элементам VI-группы перио-

дической системы Менделеева и является самым тугоплавким из металлов: $T_{\text{melt}}(\text{W}) \sim 3680$ К. Атомный номер вольфрама 74, атомная масса 183.85, плотность 19.3 g/cm^3 . Конфигурация внешних электронов атома вольфрама $5d^46s^2$. W имеет ОЦК структуру (пространственная группа $O_h^9 - Im\bar{3}m$) с периодом $a = 3.1583 - 3.1592 \text{ \AA}$ [17], которая при нормальном давлении стабильна во всем интервале температур от комнатной до точки плавления. Для нейтронных измерений W не является благоприятным образцом. Сечение поглощения нейтронов W составляет 18.4 barn , а полное сечение рассеяния $\sigma_s = 4.86 \text{ barn}$. При этом сечения когерентного и некогерентного рассеяния близки по величине: $\sigma^{\text{coh}} = 2.86 \text{ barn}$, $\sigma^{\text{inc}} = 2.0 \text{ barn}$ [18].

В данной работе с использованием времяпролетного спектрометра ДИН-2ПИ [19] на реакторе ИБР-2 (ОИЯИ, Дубна) были измерены спектры рассеяния медленных нейтронов для W при температурах образца 293 и 2400 К. Нагревание образца осуществ-

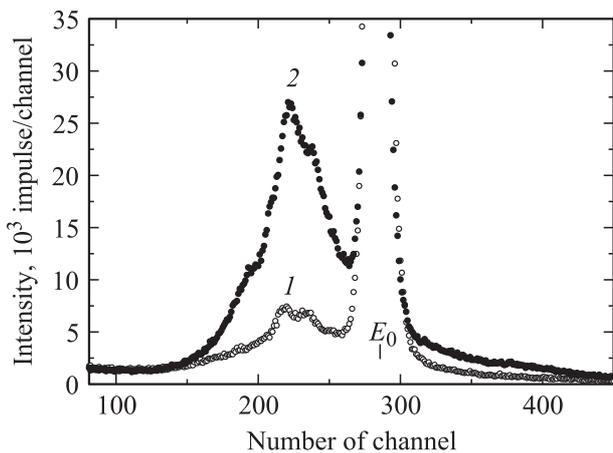


Рис. 1. Спектры рассеянных нейтронов, просуммированные по углам, для измерения с „образцом плюс термостат“: 1 — 293 К; 2 — 2400 К.

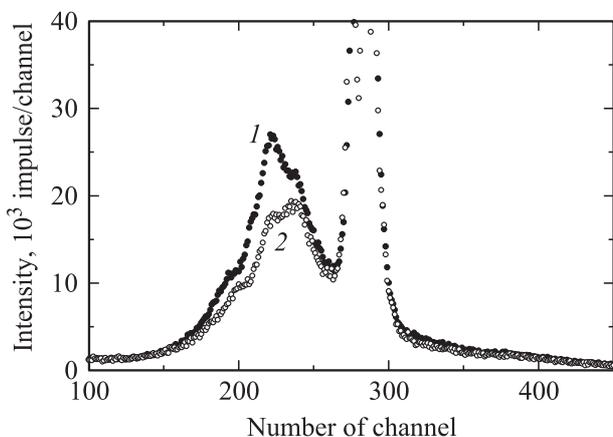


Рис. 2. Спектры рассеянных нейтронов при температуре 2400 К: 1 — „образец плюс термостат“ 2 — „термостат без образца“.

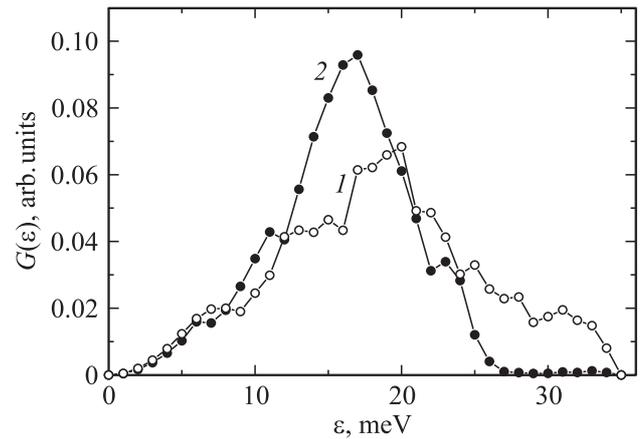


Рис. 3. Фононные спектры частот W при 293 и 2400 К (эксперимент): 1 — 293 К; 2 — 2400 К.

лялось с помощью высокотемпературного термостата TS3000K [20], рабочая камера которого во время эксперимента находится на нейтронном пучке в вакуумной камере спектрометра. Плоский образец W размером $0.15 \times 7 \times 8.4 \text{ cm}$ устанавливался в рабочей камере термостата под углом 60° к направлению падающего пучка нейтронов внутри цилиндрического танталового нагревателя с толщиной стенки 0.3 mm , окруженного восьмью цилиндрическими тепловыми экранами из листового тантала толщиной 0.05 mm . Начальная энергия нейтронов равнялась 18.7 meV ($1 \text{ meV} = 10^{-3} \text{ eV}$). Энергетическое разрешение $\Delta E/E$ в области упругого рассеяния для этой энергии составляет $\sim 6-7\%$, а среднее пропускание (по σ_t) примерно 0.75 . Спектры рассеянных нейтронов измерены для пятнадцати углов рассеяния: $28, 33, 38, 43, 48, 71, 76, 81, 86, 91, 114, 119, 124, 129$ и 134° . На рис. 1 показаны просуммированные по всем углам исходные спектры рассеянных нейтронов, измеренные с „образцом плюс термостат“ для 293 К и 2400 К. Аналогичные измерения были выполнены с „термостатом без образца“. На рис. 2 приведены спектры, измеренные при одинаковой температуре, 2400 К, для „образца плюс термостат“ и для „термостата без образца“. На рис. 1 энергия $E_0 = 18.7 \text{ meV}$ соответствует положению максимума пика упруго рассеянных нейтронов, слева от которого находится область неупругого рассеяния (с приобретением энергии) нейтронов.

В результате предварительной обработки были получены спектры рассеяния на образце W для каждого угла рассеяния, отнормированные по ванадию. После этого все углы были просуммированы поканально, и из полученных таким образом для каждой температуры суммарных спектров с помощью программного комплекса SLOWN [21] методом итераций с учетом эффектов многофононного и многократного рассеяния нейтронов для реальной геометрии образца были получены фононные спектры частот $G(\epsilon)$ для W при температурах 293 К и 2400 К (рис. 3).

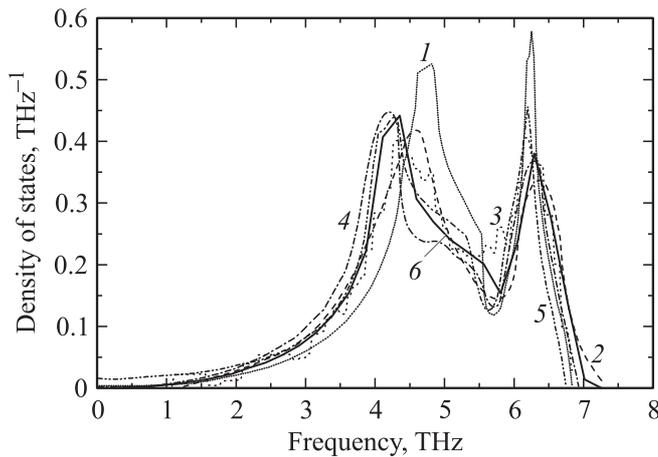


Рис. 4. Спектры частот ω при комнатной температуре (расчет): 1 — Higuera and Brodzen [25], 2 — Mahesh and Dayal [23], 3 — Kim and Chang et al. [24], 4 — Fine [22], 5 — Debernardi et al. [26], 6 — данная работа.

3. Обсуждение результатов

Хотя прямых измерений фононного спектра частот ω в литературе не обнаружено, теоретически он был рассчитан давно, еще в 1939 г. [22]. В дальнейшем по мере развития теории переходных металлов спектр частот ω вычислялся неоднократно. На рис. 4 показаны спектры частот ω , вычисленные в работах [22,23–26]. Все они относятся к комнатной температуре. Кривая 6 на рис. 4 отвечает спектру частот, вычисленному в нашей работе. Расчет выполнен для ОЦК решетки с постоянной элементарной ячейки при комнатной температуре $a = 3.16 \cdot 10^{-8}$ см. Частоты ω фононных колебаний с волновым вектором \mathbf{q} находились, как обычно, из условия равенства нулю секулярного детерминанта

$$|D(\mathbf{q}) - \omega^2 m I| = 0, \quad (1)$$

где $D(\mathbf{q})$ — динамическая матрица, m — масса атома, I — единичная матрица размера 3×3 .

При расчете элементов динамической матрицы учитывалось парное взаимодействие до третьих соседей включительно. Матрицы силовых констант взаимодействия атома (000) с одним из его первых соседей атомом (111), с одним из вторых соседей (200), и одним из третьих соседей (220) имеют вид соответственно

$$S_1^1 = \begin{pmatrix} \alpha_1 & \beta_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \alpha_1 & \beta_1 \\ \beta_1 & \beta_1 & \alpha_1 \end{pmatrix}, \quad S_1^2 = \begin{pmatrix} \alpha_2 & 0 & 0 \\ 0 & \beta_2 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_2 \end{pmatrix},$$

$$S_1^3 = \begin{pmatrix} \alpha_3 & \gamma_3 & 0 \\ \gamma_3 & \alpha_3 & 0 \\ 0 & 0 & \beta_3 \end{pmatrix}. \quad (2)$$

Матрица силовых констант взаимодействия 0-го атома и i -го атома его k -х соседей имеет вид

$$S_i^k = T S_1^k T', \quad (3)$$

где T — матрица поворота вокруг соответствующей оси вектора r_{01}^k до совпадения с вектором r_{0i}^k . r_{0i}^k — вектор, начинающийся в 0-м и кончающийся в i -м атоме его k -х соседей. Матрицы S_0^k равны

$$S_0^k = - \sum_{i=1}^{N_k} S_i^k, \quad (4)$$

где N_k — число k -х соседей 0-го атома. Значения силовых констант взяты из работы [14]: $\alpha_1 = 2.3 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\beta_1 = 1.92 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\alpha_2 = 4.73 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\beta_2 = -0.08 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\alpha_3 = 0.32 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\beta_3 = 0.14 \cdot 10^4$ dyn/cm, $\gamma_3 = 0.49 \cdot 10^4$ dyn/cm.

Для вычисления спектра частот производились вычисления собственных значений динамической матрицы, т.е. квадратов частот, для волновых векторов в неприводимой части зоны Бриллюэна. Для получения спектра частот неприводимая часть зоны Бриллюэна разбивалась точками таким образом, что это разбиение соответствовало разбиению полной зоны Бриллюэна на 132 880 точек.

Как видно на рис. 4, во всех представленных спектрах наблюдаются два пика с максимумами при частоте около $(4.2-4.6) \cdot 10^{12}$ и $(6.2-6.4) \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$, разделенных переходной областью частот со слабо выраженной структурой. При этом первый пик отвечает преимущественно поперечным акустическим частотам, второй — преимущественно продольным. Верхняя граница спектра соответствует частоте примерно $7.5 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$; низкочастотная область аппроксимируется дебаевским спектром.

На рис. 5 вычисленный в нашей работе спектр сопоставлен с экспериментальным, измеренным при температуре 293 К. Рис. 5 показывает, что первый пик расчетной кривой соответствует пику, наблюдаемому в эксперименте при $\epsilon \sim 18 \text{ meV}$. Пик при $\epsilon \sim 26 \text{ meV}$ в экспериментальном спектре в процессе обработки размылся; кроме того, в экспериментальном спектре наблю-

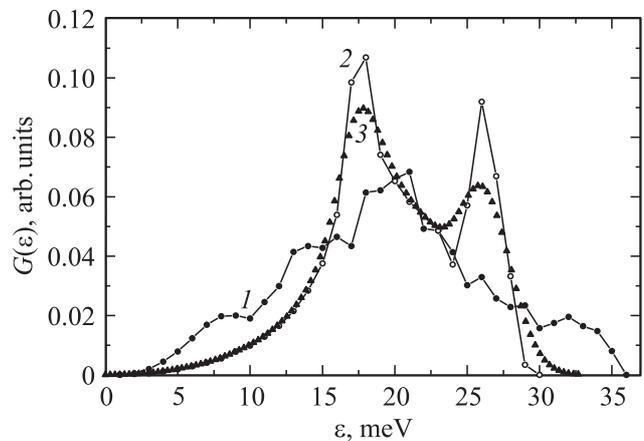


Рис. 5. Спектры частот ω при температуре 293 К, полученные в данной работе: 1 — эксперимент, 2 — расчет, 3 — расчет с учетом разрешения.

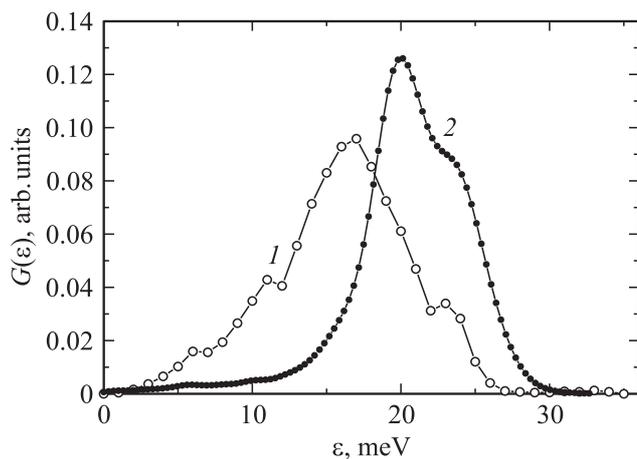


Рис. 6. Спектр частот ω при температуре 2400 К (1) (эксперимент) и 1760 К (2) (расчет [29] с учетом разрешения).

дается своего рода плечо, которое простирается выше границы расчетного спектра. Размытие второго пика отчасти связано с разрешением, о чем свидетельствует кривая 3, представляющая расчетный спектр (кривая 2), свернутый с функцией разрешения. Что касается высокочастотного плеча, то подобный эффект проявлялся и в других работах. Впервые на него было обращено внимание в работе [27] при измерении с некогерентно рассеивающим образцом, ванадием. Детальный анализ этого эффекта, проведенный в работе [28], не смог объяснить наличие высокочастотного плеча в спектре частот ванадия методическими причинами. Не получил он и физического обоснования. Вместе с тем, аналогичный эффект наблюдался и в случае измерения с когерентным образцом, танталом [9]. В области малых передач энергий, даже имея в виду большие экспериментальные ошибки, по-видимому, можно говорить о недебаевском характере низкоэнергетической части экспериментального спектра. Однако, следует отметить, что эта область, помимо того, что она всегда сложна для подобных измерений из-за близости упругого пика, эффекта многократного рассеяния и т.д., в данном случае представляет еще большую сложность из-за наличия термостата и когерентного характера нейтронных сечений, влияние которых сложно учесть при обработке.

Что касается спектра частот для $T = 2400$ К, то, как видно из рис. 3, по сравнению со спектром для комнатной температуры в среднем он смягчился. Несколько сдвинулись в сторону меньших энергий оба пика, исчезло высокочастотное плечо, и верхняя граница спектра сдвинулась к $\epsilon \sim 27$ meV. Смягчение спектра связано, по-видимому, с усилением роли эффектов ангармонизма при высоких температурах. К сожалению, спектр частот ω для температуры 2400 К пока не вычислен. Вместе с тем, в работе [29] *ab initio* методом в квазигармоническом приближении вычислен спектр частот ω для атомного объема $V = 16.2065 \text{ \AA}^3$. Такой объем, согласно работе [30], при нормальном давлении должен соответ-

ствовать температуре ~ 1760 К. Этот спектр, усредненный по разрешению нашего спектрометра, представлен на рис. 6 вместе с экспериментальным спектром ω для температуры 2400 К. С учетом различия температур качественно он находится в удовлетворительном согласии с экспериментальным спектром частот ω для температуры 2400 К.

4. Заключение

С использованием метода неупругого рассеяния медленных нейтронов впервые экспериментально получены спектры частот ω в интервале температур до 2400 К. Полученная информация представляет интерес, в частности, для разработки новых тугоплавких конструкционных материалов ядерных реакторов. Она может быть использована для тестирования методов расчета из первых принципов термодинамических характеристик материалов в области высоких температур, интенсивно развиваемых в последнее время.

Список литературы

- [1] Y. Nakagawa, A.D.B. Woods. Phys. Rev. Lett. **11**, 271 (1963).
- [2] A.D.B. Woods. Phys. Rev. **136**, A781 (1964).
- [3] W. Petry, A. Heiming, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 10 933 (1991).
- [4] A. Heiming, W. Petry, J. Trampenau, M. Alba, C. Herzig, H.R. Schober, G. Vogl. Phys. Rev. B **43**, 10 948 (1991).
- [5] J. Trampenau, A. Heiming, W. Petry, M. Alba, C. Herzig, W. Miekeley, H.R. Schober. Phys. Rev. B **43**, 10 963 (1991).
- [6] P.D. Bogdanoff, B. Fultz, J.L. Robertson, L. Crow. Phys. Rev. B **65**, 014 303 (2001).
- [7] В.А. Семенов, Ж.А. Козлов, Л. Крачун, Г. Матеевский, В.М. Морозов, А.И. Опрее, К. Опрее, И. Падуреану, А.В. Пучков. Неупругое рассеяние медленных нейтронов ванадием при температурах 293–1773 К. Препринт ФЭИ-3098, Обнинск. (2007). 17 с.
- [8] F. Güthoff, B. Hennion, C. Herzig, W. Petry, H.R. Schober, J. Trampenau. J. Phys.: Cond. Matter. **6**, 6211 (1994).
- [9] В.А. Семенов, Ж.А. Козлов, Л. Крачун, Г. Матеевский, В.М. Морозов, А.И. Опрее, К. Опрее, А.В. Пучков. ФТТ **52**, 5, 926 (2010).
- [10] J. Trampenau, W. Petry, C. Herzig. Phys. Rev. B **47**, 3132 (1993).
- [11] J. Zarestky, C. Stassis, B.N. Harmon, K.-M. Ho, C.L. Fu. Phys. Rev. B **28**, 697 (1983).
- [12] H. Cynn, C. Yoo. Phys. Rev. B **59**, 8526 (1999).
- [13] J.O. Dimmock. Solid State Phys. **26**, 103 (1971).
- [14] S.N. Chen, B.N. Brockhouse. Solid State Commun. **2**, 73 (1964).
- [15] A. Larose, B.N. Brockhouse. Can. J. Phys. **54**, 1819 (1976).
- [16] M. Rice, B.I. Halperin. Phys. Rev. B **1**, 509 (1970).
- [17] А.Н. Зеликман, Л.С. Никитина. Вольфрам. Металлургия, М. (1978). С. 18.
- [18] V.F. Sears. Thermal-Neutron Scattering Lengths and Cross Section for Condensed-Matter Research. AECL-8490, Chalk River, Ontario. (1984). P. 27.

- [19] User guide/ Ed. V.P. Sicolenko. Joint Institute for Nuclear Research, Dubna (1997). P. 31.
- [20] М. Ион, Ж.А. Козлов, Г. Матеску, И. Падуреану, В.А. Семенов, Л. Крачун, С.Н. Рыпеану, В.М. Морозов, А.И. Опра, К. Опра, А.В. Пучков. Высокотемпературный термостат TS-3000К для нейтронных измерений на спектрометре ДИН-2ПИ реактора ИБР-2. Сообщение ОИЯИ Р13-2008-66. ОИЯИ, Дубна (2008). 17 с.
- [21] Ю.В. Лисичкин, А.Г. Довбенко, В.А. Ефименко, А.Г. Новиков, Л.Д. Смиреникина, С.И. Тихонова. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Ядерные константы, 2, 12 (1979).
- [22] P.C. Fine. Phys. Rev. **56**, 355 (1939).
- [23] S. Mahesh, B. Dayal. Phys. Rev. **143** (2), 443 (1966).
- [24] Chang Hyo Kim, Jong Hwa Chang. J. Korean Nucl. Soc. **7**, 2, 107 (1975).
- [25] B.J. Higuera, F.R. Brodzen. Phys. Rev. **31**, 2, 730 (1985).
- [26] A. Debernardi, M. Alouani, H. Dreysee. Phys. Rev. B **63**, 064305 (2001).
- [27] K.C. Turberfield, P.A. Egelstaff. Phys. Rev. **127**, 1017 (1962).
- [28] D.I. Page. Proc. Phys. Soc. **91**, 76 (1967).
- [29] Shikai Xiang, Feng Xi, Yan Bi, Ji' an Xu. Phys. Rev. B **81**, 014301 (2010).
- [30] I.S. Dubrovinsky, S.K. Saxena. Phys. Chem. Minerals **24**, 547 (1997).