

РАСЧЕТЫ ЛОКАЛЬНЫХ ПЛОТНОСТЕЙ СОСТОЯНИЙ ФОНОНОВ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ ВНЕДРЕНИЯ РЕКУРСИВНЫМ МЕТОДОМ

© В.Г.Мазуренко, С.А.Данилкин

Физико-энергетический институт,
249020 Обнинск, Россия
(Поступила в Редакцию 23 июня 1995 г.)

Приведены результаты расчетов локальных плотностей состояний фононов в позициях междоузельного атома и околопримесных атомов ванадия в твердых растворах внедрения ванадий-кислород и ванадий-азот. Определены значения частот колебаний атомов кислорода и азота. Показано, что наблюдаемые экспериментально особенности в спектрах частот с частотами 45 meV в $\text{VO}_{0.03}$, а также 44 и 53 meV в $\text{VN}_{0.04}$ могут быть обусловлены колебаниями околопримесных атомов.

Динамика решетки ОЦК-твердых растворов внедрения ванадий-кислород и ванадий-азот исследовалась методом нейтронной спектроскопии в [1,2]. Было обнаружено, что колебаниям атомов внедрения в спектрах частот указанных сплавов соответствуют пики с частотами, превышающими граничную частоту спектра кристалла-матрицы: ω_m ($\hbar\omega_m \approx 33$ meV) (см. таблицу). Расщепление на две полосы с частотами $\omega_{x,y}$ и ω_z ($\omega_{x,y} < \omega_z$) обусловлено тетрагональной точечной симметрией октаэдрической позиции в ОЦК-решетке.

Спектр колебаний атомов ванадия модифицируется при внедрении кислорода (азота) и становится более жестким. В области частот $\omega_m < \omega < \omega_{x,y}$ в спектрах наблюдаются максимумы, связанные, по-видимому, с колебаниями околопримесных атомов ванадия. При этом в $\text{VO}_{0.03}$ и в фазах, более богатых кислородом ($\text{VO}_{0.06}$ и $\text{VO}_{0.11}$), наблюдался единственный довольно узкий пик при $\hbar\omega_V = 45 \pm 1$ meV, а в $\text{VN}_{0.04}$ — более широкое распределение, в котором можно выделить слабые максимумы при $\hbar\omega = 44$ и 53 meV [1,2].

Для указанных твердых растворов внедрения характерны значительные смещения и искажения взаимодействия околопримесных атомов ванадия. Поэтому представляет интерес провести расчеты спектров частот фаз VO_x и VN_x рекурсивным методом [3], позволяющим выделить вклады различных, в том числе околопримесных, атомов в плотность состояний.

Основной величиной, рассчитываемой в рекурсивном методе, является локальная плотность состояний фононов, связанная с диагональными элементами функции Грина соотношением $g_u(\omega) = (-2\omega/\pi) \times \times \text{Im} G_u(\omega^2 + i\varepsilon)$, где u — вектор, характеризующий рассматриваемое смещение атомов. При этом диагональные элементы функции Гри-

| | | $\hbar\omega_{x,y}$ | $\hbar\omega_z$ | $\hbar\omega_V$ | Литературная ссылка |
|-------------|-------------|---------------------|-----------------|----------------------|---------------------|
| $VO_{0.03}$ | Эксперимент | 55.1 ± 0.9 | 91 ± 3 | 45 ± 1 | [2] |
| | Расчет | 52.0 | 93.8 | 46 | Наст. раб. |
| $VN_{0.04}$ | Эксперимент | 70 ± 1 | 97 ± 2 | $44 \pm 2, 53 \pm 2$ | [1] |
| | Расчет | 67.2 | 97.8 | 46, 56 | Наст. раб. |

на G_u представляются в виде непрерывной дроби, коэффициенты которой (a_n, b_n) рассчитываются из рекуррентного соотношения вида $u_{n+1} = (D - a_n)u_n - b_{n-1}u_{n-1}$, $n > 1$, $u_0 = 0$, D — динамическая матрица кластера, моделирующего кристалл.

Для вычисления динамической матрицы дефектного кристалла необходима информация о потенциалах межатомного взаимодействия. В данной работе использовались сплайновые потенциалы V-V, вычисленные Джонсоном [4], и потенциалы V-O и V-N из работы [2]. Потенциалы V-O и V-N представляют собой модифицированный потенциал V-N Джонсона [4] и совпадают в короткодействующей части ($R \leq 1.95 \text{ \AA}$).

Атом внедрения в O_z -октаэдрической позиции имеет двух соседей (V_1) в позициях $\{0, 0, 1\}$ и четырех соседей с координатами $\{1, 1, 0\}$ (V_2) (в единицах $a/2$, начало координат в центре октаэдрической позиции, a — параметр решетки). Сумма ковалентных радиусов ванадия и кислорода (азота) $R_V + R_{O(N)} = 1.34 + 0.66(0.71) = 2.00 \text{ \AA}$ (2.05 \AA) [5] больше, чем расстояние от центра октаэдра до первых соседей ванадия ($R_{10} = a/2 = 1.514 \text{ \AA}$), поэтому для рассматриваемых фаз необходимо учитывать искажения решетки вблизи внедренного атома для правильного определения параметров силового взаимодействия V-V и V-O (V-N). Смещения атомов ванадия, окружающих примесь внедрения, рассчитывались вариационным методом аналогично [6] по программе А.И. Чокло. Координаты для первых соседей были получены равными $\{0, 0, 1.268\}$ ($R_1 = 1.92 \text{ \AA}$) для кислорода и азота. Вторые соседи значительно смещаются к центру октаэдрической позиции: $R_2^O = 2.00 \text{ \AA}$, $\{0.946, 0.946, 0\}$ и $R_2^N = 2.01 \text{ \AA}$, $\{0.939, 0.939, 0\}$.

Расчеты спектров частот $g_u(\omega)$ проводились для кластера из 4382 атомов. Увеличение числа атомов не влияло на результаты расчетов. Вычисляли 14–15 пар коэффициентов (a_n, b_n) разложения элементов функции Грина в непрерывную дробь. На рис. 1, а представлена расчетная плотность состояний фононов в идеальном кристалле ванадия. Положения максимумов и граничной частоты спектра удовлетворительно согласуются с экспериментальными значениями.

Частоты локальных колебаний, наведенных дефектом, определялись из расчета локальной плотности состояний в позиции междоузельного атома, а также из условия равенства нулю выражения $1/\text{Re}(G_u)$. На рис. 2 представлена локальная плотность состояний в позиции междоузельного кислорода в направлении X (или Y). Наблю-

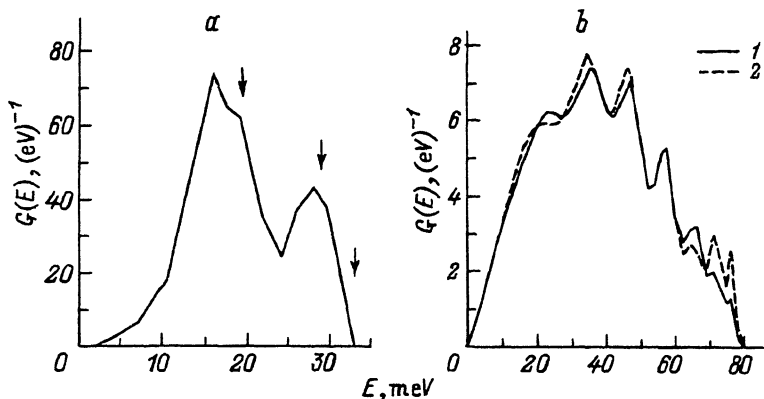


Рис. 1. Расчетная плотность состояний фононов в ванадии (а) и локальная плотность состояний окологримальных атомов ванадия в VO_x (1) и VN_x (2) (b). Стрелками показаны положения максимумов и граничная частота экспериментального спектра частот ванадия.

даемый пик на частоте 52 meV соответствует локальному колебанию. На рис. 3 показана зависимость $1/\text{Re}(G_u)$ от частоты для направлений $X(Y)$ и Z . Величина $1/\text{Re}(G_u)$ для направлений $X(Y)$ также меняет знак при частоте около 52 meV. Для направления Z частота локального колебания равна 93.8 meV. Аналогичные данные рассчитаны и для междоузельного атома азота. Для направления $X(Y)$ получен пик на частоте 67.2 meV (рис. 2), а для направления Z локальное колебание имеет частоту 97.8 meV (рис. 3). Расчетные частоты локализованных колебаний кислорода и азота хорошо согласуются с экспериментальными данными (см. таблицу).

Ширины пиков локализованных колебаний для направлений $X(Y)$ составляют около 5 meV. Экспериментальные значения несколько выше: 7.5 ± 1 meV в $VO_{0.03}$ и 9.4 ± 0.5 meV в $VN_{0.04}$. Это может быть

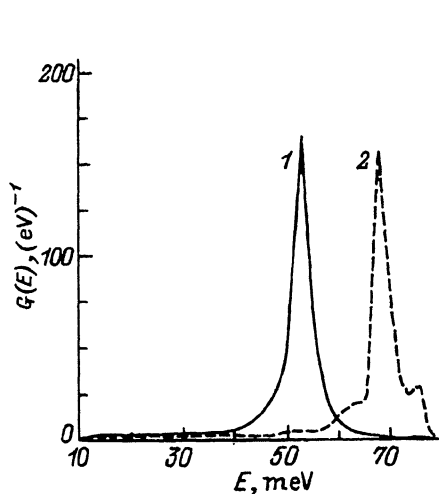


Рис. 2. Локальная плотность состояний в позиции междоузельного кислорода (1) и азота (2) в ванадии в направлении $X(Y)$.

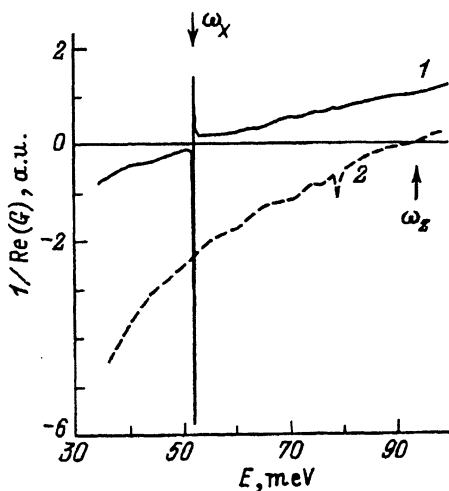


Рис. 3. Зависимость величины $1/\text{Re}(G_u)$ от энергии для кислорода в ванадии в направлении X (1) и Z (2).

связано с тем, что прямое взаимодействие атомов внедрения в расчетах не учитывалось.

Локальные плотности состояний колебаний околопримесных атомов ванадия в VO_x и VN_x приведены на рис. 1, *b*. Спектр усреднен по направлениям и неэквивалентным атомам V_1 и V_2 . Он имеет граничную частоту около 80 meV, что значительно выше максимальной частоты в кристалле-матрице. Увеличение граничной частоты локальной плотности состояний околопримесных атомов связано главным образом с взаимодействием V-O (V-N), константы которого почти на порядок превышают константы взаимодействия первых соседей ванадия. Локальные плотности состояний для отдельных направлений $X(Y)$ и Z в позициях атомов V_1 и V_2 также имеют граничную частоту около 80 meV. В направлении $X(Y)$ структура спектров атомов V_1 и V_2 подобна показанной на рис. 1, *b*. Для кислорода в ванадии пики в спектре ближайшего к кислороду атома V_1 смещены на несколько meV в область более высоких частот по сравнению со спектром атома в позиции V_2 . В аналогичных спектрах в VN_x положения пиков в спектрах атомов V_1 и V_2 практически совпадают. Кроме того, в спектрах для направления $X(Y)$ в позиции атома V_2 в VO_x и VN_x наблюдается увеличение плотности состояний в области частот $\omega_{x,y}$, соответствующих колебаниям внедренных атомов, поляризованным в плоскости $X-Y$ O_x -позиции. Однако в усредненном спектре (рис. 1, *b*) спектры околопримесных атомов в VO_x и VN_x практически совпадают в окрестности $\hbar\omega_{x,y}^0 = 52$ meV, и различия проявляются только в области частот 60–80 meV.

Максимумы в локальной плотности состояний околопримесных атомов ванадия (рис. 1, *b*) с частотами $\hbar\omega \leq 33$ meV попадают в область колебаний атомов матрицы, а с $\hbar\omega \geq 50$ meV для кислорода и $\hbar\omega \geq 60$ meV для азота в область локализованных колебаний внедренных атомов и поэтому не могут быть выделены экспериментально на фоне рассеяния от атомов металла и внедренных атомов. Однако для области частот $\omega_m < \omega < \omega_{x,y}$ особенности локальной плотности состояний атомов ванадия могут наблюдаться в экспериментальных спектрах частот: с околопримесными колебаниями атомов ванадия в VO_x может быть связан пик при $\hbar\omega \approx 46$ meV, а для азота — при $\hbar\omega \approx 46$ и 54 meV. Это согласуется с имеющимися экспериментальными данными (см. таблицу), хотя в $VN_{0,04}$ по имеющимся экспериментальным данным нельзя однозначно утверждать наличие именно двух пиков колебаний околопримесных атомов в области частот $\omega_m < \omega < \omega_{x,y}$.

Работа выполнена при поддержке Международного научного фонда по гранту RM5000.

Список литературы

- [1] Danilkin S.A., Minaev V.P., Sumin V.V. *Physica* **B 174**, 241 (1991).
- [2] Данилкин С.А., Минаев В.П., Сумин В.В., Чокло А.И. *ФТТ* **31**, 1, 1 (1991).
- [3] Мазуренко В.Г. Докт. дис. Екатеринбург (1994).
- [4] Johnson R.A., Dienes G.I., Damask A.C. *Acta Met.* **12**, 11, 1215 (1964).
- [5] Свойства элементов. / Под ред. Г.В. Самсонова. М. (1976). Ч. 1. 600 с.
- [6] Жуков В.П., Капинос В.Г., Кеворкян Ю.Р., Федоров Г.Б. Препринт Института атомной энергии № 2889. М. (1977). 8 с.